N° d'ordre 432

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

ALAIN CORDIER

DÉFAUTS CRÉÉS PAR L'IRRADIATION DANS UN MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE

Soutenue le 7 Avril 1971, devant la Commission d'examen

MM. L. CAPDECOMME — *Président*
G. DUPOUY, Membre de l'Institut — *Examinateurs*
F. PERRIER — *Examinateurs*
A. DEGEILH — *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543907_0024

N° d'ordre

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

ALAIN CORDIER

DÉFAUTS CRÉÉS PAR L'IRRADIATION DANS UN MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE

Soutenue le 7 Avril 1971, devant la Commission d'examen

MM. L. CAPDECOMME — *Président*
G. DUPOUY, Membre de l'Institut — *Examinateurs*
F. PERRIER — *Examinateurs*
A. DEGEILH — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

DIRECTION DE L'UNIVERSITE

M. LARENG ..... Président
M. MATHIS ..... 1er Vice-Président
M. MARTIN ..... 2ème Vice-Président
M. MOUNIQ ..... 3ème Vice-Président

HONORARIAT

M. BLAIZOT ..... Doyen honoraire
M. CAPDECOMME ..... Doyen honoraire, Recteur honoraire
M. DELTHEIL ..... Doyen honoraire, Recteur honoraire, Professeur honoraire
M. DUPOUY ..... Membre de l'Institut, Doyen honoraire, Directeur Général du C.N.R.S., Professeur honoraire
M. DURAND ..... Doyen honoraire
M. FOUCHE ..... Professeur honoraire
M. GAUSSENS..... Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut.
M. JACQUES ..... Professeur honoraire
M. MIGNONAC ..... Professeur honoraire
M. MORQUER ..... Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut.
M. SECONDAT ..... Professeur honoraire
M. TEISSIE-SOLIER .... Professeur honoraire
M. VANDEL ..... Professeur honoraire, Mbre de l'Institut

PROFESSEURS

M. ESCANDE ..... Mécanique des Fluides, Mbre de l'Institut
M. CASTERAS ..... Géologie, Correspondant de l'Institut
M. BEDOS ..... Chimie
M. CAPDECOMME ..... Minéralogie
M. DUPIN ..... Radioélectricité
M. NOUVEL ..... Biologie Générale
M. GALLAIS ..... Chimie, Correspondant de l'Institut
M. DURAND ..... Physique
M. FERT ..... Physique
M. DEIHL ..... Agronomie
M. LESBRE ..... Chimie Organique
M. BRUNEL ..... Physiologie Végétale
M. HURON ..... Mathématiques Appliquées
M. MARGULIS ..... Pédologie
M. TRICHE ..... Chimie Analytique et Spectrographie
M. LEDOUX ..... Zoologie Appliquée
M. RIVALS ..... Agriculture
M. PERRIER ..... Physique
M. MATHIS ..... Chimie
M. ORLIAC ..... Géochimie et Minéralogie
M. LAFOURCADE ..... Physique
M. ANGELIER ..... Zoologie
Melle DE FERRE ..... Botanique
M. FARRAN ..... Minéralogie et Géotechnique
M. LAUDET ..... Physique Théorique et Calcul Numérique
M. SERFATY ..... Biologie Animale
M. NOUGARO ..... Hydraulique Générale et Appliquée
M. LAGASSE ..... Electrotechnique
M. GARDY ..... Génie Chimique
M. BLANC ..... Physique Nucléaire
M. BIREBENT ..... Electronique Appliquée
M. VOIGT ..... Chimie Minérale
M. LEREDDE ..... Botanique
M. LELUBRE ..... Géologie
M. TROCHAIN ..... Botanique
M. MASDUPUY ..... Chimie
M. LALAGUE ..... Mathématiques Générales
M. DESSENS ..... Physique du globe, Correspondant de l'Institut
M. BOUIGUE ..... Astronomie
M. COUCHET ..... Physique
M. LEJEUNE ..... Chimie
M. LASCOMBES ..... Botanique
M. ASSELINEAU ..... Chimie Biologique
M. MAURET ..... Chimie systématique
M. AGID ..... Physiologie
M. MONTANT ..... Cryptogamie
M. GAUTIER ..... Physique
M. CRUMEYROLLE ..... Mathématiques
M. GOURINARD ..... Géologie
M. PULOU ..... Minéralogie
M. CAMBOU ..... Physique Spatiale
M. MIQUEL ..... Chimie
M. LACOSTE ..... Electrotechnique
M. THIBAULT ..... Mécanique Rationnelle et Appliquée
M. MONTEL ..... Chimie Physique et Electrochimie
M. MASCART ..... Mathématiques
M. MEDIONI ..... Psychophysiologie
M. THIRRIOT ..... Hydrodynamique E.N.S.E.I.H.T.
M. BRENON ..... Géologie
M. LAFON ..... Calcul Différentiel et Intégral
M. RAYNAUD P ..... Physiologie Animale
M. ZALTA ..... Chimie Biologique
M. SEVELY ..... Electrotechnique
M. POMMIEZ ..... Mathématiques
M. REY ..... Biologie Végétale
M. COULOMB ..... Physique
M. TRINQUIER ..... Physique
M. MARONI ..... Chimie
M. BEETSCHEN ..... Biologie Générale
M. GRUAT ..... Mécanique des Fluides (hydraulique)
M. DERACHE ..... Physiologie Animale

PROFESSEURS ASSOCIES

M. MANSOUR .....
M. SAKUMA .....

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. HAMANT ..... Botanique
Mme BRUNEL ..... Physiologie Végétale
Melle BERDUCOU ..... Physiologie Végétale
M. PICCA ..... Physique
M. MERIC ..... Mathématiques Appliquées
Mme LECAL ..... Zoologie
M. BUGAREL ..... Génie Chimique
M. MIROUSE ..... Géologie
M. PILOD ..... Physique
M. LARROQUE ..... Physique
M. BARRANS ..... Chimie
Mme LAFON ..... Mathématiques
Melle LAPEYRE ..... Mathématiques (informatique)
M. DAT ..... Mécanique des Fluides
M. JEANNIN ..... Chimie Minérale
M. BERTRAND ..... Chimie
M. SATGE ..... Chimie Organique
M. DESQ ..... Mathématiques
M. MAHENC ..... Chimie
M. LATTES ..... Chimie
M. ROCARD ..... Electronique
M. DEGEILH ..... Physique
M. FALLOT ..... Biologie Végétale (Viticulture et Arboriculture)
M. POILBLANC ..... Chimie
M. TOUZE ..... Physiologie Végétale
M. FRASNAY ..... Mathématiques
M. CASSAGNAU ..... Zoologie
M. GUERIN ..... Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. BLANCHARD ..... Mathématiques
M. HOFFMANN ..... Electronique
M. BITSCH ..... Zoologie
M. FONTAN ..... Physique Nucléaire
M. PESCIA ..... Physique
M. SICARD ..... Biologie Génétique
M. CAUSSINUS ..... Mathématiques Appliquées
M. DE LOTH ..... Chimie Physique
M. MARTY ..... Physique Industrielle
M. BAUDRAS ..... Chimie Biologique
M. DURAND Ph..... Physique
M. LEFEUVRE ..... Electronique E.N.S.E.I.H.T.
M. SOUQUET ..... Géologie
M. SAPORTE ..... Physique
M. ATTEIA ..... Mathématiques
M. ENJALBERT ..... Chimie
M. IMBERT ..... Psychophysiologie
M. SCHNEIDER ..... Biologie Cellulaire
M. ANGELINO ..... Génie Chimique
M. DABOSI ..... E.N.S.C.
M. ETTINGER ..... Mathématiques
M. CALVET ..... Mécanique des Fluides (E.N.S.E.I.H.T.)
M. PAGANI ..... Physique
M. CUPPENS ..... Mathématiques
M. MATHIEU ..... Chimie Analytique
M. TRANNOY ..... Physique (E.N.S.E.I.H.T.)
M. CASTAGNETTO ..... Mathématiques (E.N.S.E.I.H.T.)
M. GILOT ..... Génie Chimique (Institut du Génie Chimique)

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. PUN .....
M. PARKS .....

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. BEAUFILS ..... Informatiques
M. DARROZES ..... Mécanique
Melle BARBANCE ..... Mathématiques

PERSONNEL DE LA FACULTE AFFECTE A L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. ROQUES ..... Chimie Industrielle

M. GRATELOUP ..... Génie Electrique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. CASSIGNOL ..... Génie Electrique

M. COLLETTE ..... Physique

M. MASO ..... Génie Civil

MAITRES DE CONFERENCES

M. FAGET ..... Physique

M. TRUCHASSON ..... Mécanique

M. SCHUTTLER ..... Physique

M. MIRA ..... Génie Electrique

M. LETURCQ ..... Génie Electrique

M. SIRIEYS ..... Génie Civil

M. DURAND G ..... Chimie

M. CARRARA ..... Physique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. VERDIER ..... Chimie

PERSONNEL AFFECTE A L'INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE DE TOULOUSE

MAITRES DE CONFERENCES

M. MARTIN ..... Génie Electrique

M. PERENNOU ..... Informatique

M. THENOZ ..... Minéralogie

CHARGE D'ENSEIGNEMENT

M. REY ..... Génie Electrique

ADMINISTRATION

M. PRINEAU ..... Conseiller Administratif des Services Universitaires.

A Monique

A mes parents

A Monsieur G. DUPOUY
Membre de l'Institut
Directeur Général Honoraire du C.N.R.S.

Hommage respectueux

— REMERCIEMENTS —

J'exprime à Monsieur le Directeur Général G. DUPOUY mes sentiments de très profonde et très respectueuse gratitude. Je lui suis reconnaissant de m'avoir accueilli dans son laboratoire, me permettant ainsi de travailler dans des conditions tout à fait exceptionnelles. L'intérêt qu'il n'a cessé de porter à mon travail, les critiques et les suggestions qu'il m'a prodiguées m'ont été d'une aide précieuse.

Je n'oublie pas la période où j'étais chargé d'illustrer par des expériences son cours d'Optique à la Faculté des Sciences ; à ses côtés, j'ai pu recevoir une formation irremplaçable qui a dépassé bien souvent le cadre professionnel. Aussi, c'est avec émotion que je le remercie de la joie très sincère qu'il me procure en participant au jury de cette thèse.

Monsieur le Directeur Général L. CAPDECOMME m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse. Qu'il trouve ici le témoignage de ma plus profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur F. PERRIER, Directeur du Laboratoire d'Optique Electronique du C.N.R.S. de Toulouse, a porté un intérêt constant à mon travail. Je tiens à le remercier des nombreux conseils et des remarques fécondes que j'ai toujours reçus de lui. Je le remercie vivement d'avoir bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur A. DEGEILH qui a dirigé ce travail avec cordialité et dynamisme. Son appui de tous les instants, ses conseils et ses critiques m'ont permis de progresser dans une voie dont il avait décelé tout l'intérêt ; qu'il soit assuré de ma reconnaissance la plus profonde. Je tiens à rendre hommage à Monsieur A. DEGEILH pour l'esprit de coopération et d'amitié qu'il sait faire régner autour de lui, et qui rendent si agréable le travail dans son laboratoire.

Je suis heureux de pouvoir remercier certains chercheurs du laboratoire qui m'ont si aimablement fait profiter de leurs connaissances : nos discussions ont souvent été fructueuses.

J'ai constamment trouvé auprès du personnel du laboratoire, compréhension, gentillesse et efficacité. Si ma gratitude s'adresse plus particulièrement à ceux qui m'ont apporté une aide directe, tant dans la partie expérimentale que dans la présentation de ce travail, je ne saurais oublier que la bonne marche du laboratoire nécessite la coopération de tous ses membres. Je leur adresse tous mes remerciements ; ils me pardonneront de ne pas les citer ici car ils savent que ma reconnaissance leur est acquise.

DEFAUTS CREES PAR L'IRRADIATION

DANS UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE

- INTRODUCTION -

- CHAPITRE I - Généralités sur l'irradiation électronique

A - Etude théorique de la formation des défauts.

B - Les différents processus d'irradiation et de mesure.

- CHAPITRE II - Irradiation dans un microscope électronique à 100 kV : cas de l'oxyde de béryllium.

- CHAPITRE III - Irradiation dans un microscope électronique à très haute tension (300 kV et 1 200 kV).

- CONCLUSION -

=-=-=-=-=-=-=

- INTRODUCTION -

Au cours de leur observation au microscope électronique, les échantillons sont soumis au bombardement des électrons du faisceau.

Lorsqu'un électron traverse un cristal, il cède aux atomes de celui-ci une partie de son énergie. Ce transfert d'énergie n'est pas toujours décelable au microscope électronique ; c'est le cas dans les phénomènes d'excitation des atomes ou d'apparition d'un rayonnement de freinage. Cependant le passage de l'électron peut créer des défauts réticulaires et entraîner une modification de l'image observée. L'objet de ce travail est d'étudier la formation et l'évolution de ces défauts.

Deux types d'interaction électron-atome peuvent susciter la création de défauts ponctuels ; ce sont les chocs ionisants et les chocs élastiques. Le défaut réticulaire formé à la suite de l'une ou l'autre de ces interactions est cependant le même : un atome, chassé de son site normal dans le réseau cristallin, se place en position interstitielle et laisse derrière lui une lacune. Il y a ainsi création d'une "paire de Frenkel".

Une fois formés, lacunes et interstitiels se déplacent dans le cristal ; on peut assister soit à leur élimination, soit à leur regroupement en amas suffisamment gros pour être observés au microscope.

Lorsque l'énergie des électrons est inférieure à 100 keV, seuls les chocs ionisants peuvent créer des paires de Frenkel dans un cristal à liaisons ioniques. Si leur énergie est supérieure à 100 keV, le déplacement des atomes est principalement dû aux chocs élastiques. C'est pourquoi nous avons été conduit à étudier les dégats causés en microscopie électronique d'une part à 100 kilovolts, et d'autre part à très haute tension.

Nous avons divisé ce travail en trois parties.

Dans le premier chapitre, nous rappelons les éléments de théorie nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu au cours de l'irradiation électronique. Nous y adjoignons une mise au point bibliographique relative aux différents travaux concernant le bombardement électronique. Parmi tous les processus utilisés

pour effectuer cette irradiation, la microscopie électronique permet seule de suivre l'évolution du cristal.

Les chapitres II et III de ce mémoire sont consacrés aux expériences que nous avons réalisées et à l'interprétation des résultats obtenus.

Nous traitons dans le deuxième chapitre le cas du bombardement dans un microscope 100 kV. Le corps observé est l'oxyde de béryllium dont le caractère ionique est fortement marqué. Nous étudions plus particulièrement la formation des défauts ponctuels et leur évolution.

Le troisième chapitre est consacré aux microscopes fonctionnant sous très haute tension : 300 et 1200 kV. Nous tenons compte de la nature cristalline de la cible pour expliquer certains aspects particuliers de l'irradiation électronique et de l'évolution des défauts. Nous ferons enfin appel au caractère ondulatoire des électrons incidents pour introduire dans la dernière partie de ce chapitre l'effet de la canalisation des ondes de Bloch.

=-=-=-=-=-=

- C H A P I T R E I -

GENERALITES SUR L'IRRADIATION ELECTRONIQUE

A - ETUDE THEORIQUE DE LA FORMATION DES DEFAUTS -

I - Déplacement des atomes.

1) Pertes d'énergie de l'électron incident

2) Déplacements par chocs élastiques

a - les potentiels d'interaction,

b - généralités sur les chocs élastiques,

c - section efficace de déplacement,

d - transfert d'énergie,

e - nombre d'atomes déplacés,

f - direction d'éjection de l'atome,

3) Déplacements par effet Varley

a - mécanisme de l'effet Varley,

b - section efficace d'ionisation multiple,

c - validité de l'effet Varley,

II - Evolution des défauts.

a - modèle de restauration du cristal,

b - amas de défauts,

B - LES DIFFERENTS PROCESSUS D'IRRADIATION ET DE MESURE -

I - Les différents processus d'irradiation électronique.

a - l'accélérateur 1 MeV,

b - l'accélérateur 50 MeV,

c - le microscope électronique,

II - Les différentes méthodes de mesure.

a - mesures de résistivité,

b - mesures relatives aux semi-conducteurs,

c - autres types de mesures,

d - microscopie électronique,

=-=-=-=-=

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'IRRADIATION ELECTRONIQUE

A - ETUDE THEORIQUE DE LA FORMATION DES DEFAUTS -

I - Déplacement des atomes.

1) Pertes d'énergie de l'électron incident

Un électron d'énergie E qui traverse un cristal d'épaisseur x peut céder à celui-ci une partie de son énergie. Trois processus différents sont possibles :

- l'interaction avec les couches électroniques des atomes de la cible ; il y a alors excitation ou ionisation de ces atomes (chocs électroniques),
- l'interaction inélastique avec les noyaux qui donne naissance à un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung),
- l'interaction élastique avec les noyaux.

On appelle pouvoir de ralentissement total R la quantité $-(\frac{dE}{dx})$ qui représente la perte d'énergie de l'électron par unité de longueur de sa trajectoire dans le solide irradié : $R = -\frac{dE}{dx}$

avec $R = R_1 + R_2 + R_3$

où R_1 , R_2 et R_3 sont les contributions respectives des trois phénomènes indiqués ci-dessus. Les variations de R_1, R_2 et $R_1 + R_2$ en fonction de l'énergie des électrons incidents sont représentées sur la figure 1. R_3 n'est pas représenté sur ces graphiques : sa valeur reste faible devant R_1 ou R_2.

Les chocs ionisants (chocs électroniques) et les chocs élastiques sont les seuls à pouvoir engendrer des défauts de Frenkel. Toutefois, si les chocs élastiques peuvent déplacer de leur site n'importe quelle sorte d'atomes quand l'énergie des électrons est suffisante, les chocs ionisants ne peuvent créer de dommages que dans les corps à liaisons ioniques. L'examen de la figure 1 montre que l'action de ce type de chocs est prépondérante pour $E < 0{,}5$ MeV.

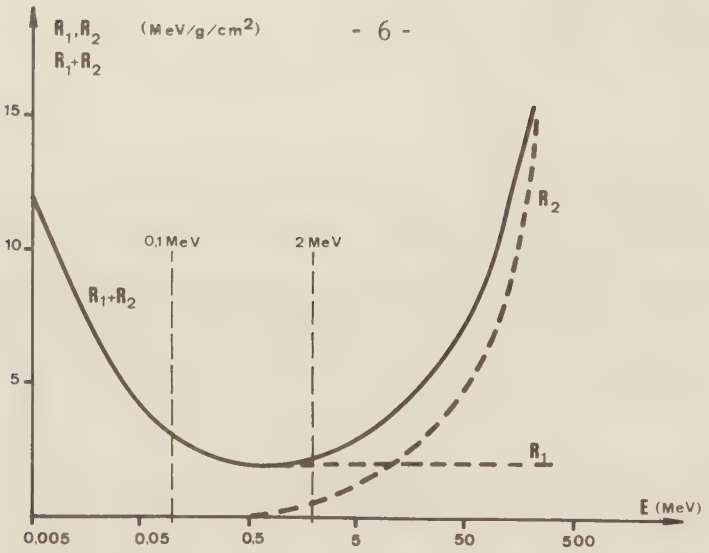


Figure 1

2) Déplacements par chocs élastiques

a - les potentiels d'interaction -

Dans les problèmes d'interaction entre une particule incidente de charge Z_1 et un atome de la cible, deux cas sont à envisager :

1 - la plus courte distance d'approche b est de l'ordre de la distance interatomique D ($b \# D$). Le potentiel d'interaction, appelé potentiel de Born-Mayer, est de la forme : (17)

$$\varphi(r) = A\, e^{-\frac{r}{a'}} \qquad [1]$$

où r représente la distance entre les deux particules, a' est peu différent du rayon atomique, et A est une constante.

2 - $b < D$. On obtient le potentiel de Coulomb avec écran : (17)

$$\varphi(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}\, e^{-\frac{r}{a}} \qquad [2]$$

où a, la constante d'écran, est donnée par : $a = \dfrac{a_o}{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}$

$a_o = 0{,}529$ Å est le rayon de l'atome de l'hydrogène de Bohr.

Cette forme de potentiel est utilisée dans l'étude de l'irradiation par des particules suffisamment énergétiques, qui s'approchent à une faible distance du noyau.

Remarquons que si r est très petit, le potentiel se réduit à :

$$\varphi(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \qquad [3]$$

b - <u>généralités sur les chocs élastiques</u> -

Au cours du choc élastique entre l'électron incident et l'atome de la cible, trois évènements se produisent, qui sont liés les uns aux autres :

1 - transfert d'une quantité d'énergie T de l'électron incident à l'atome de la cible,

2 - déviation de la trajectoire de l'électron d'un angle θ,

3 - déplacement de l'atome heurté dans une direction faisant un angle φ avec le faisceau incident.

On a : $\theta = \pi - 2\varphi$

et $T = T_m \sin^2 \frac{\theta}{2} = T_m \cos^2 \varphi$

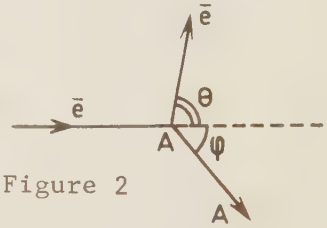


Figure 2

où T_m est l'énergie transmise au cours d'un choc frontal ($\theta = \pi$, $\varphi = 0$).

Lorsque la valeur de T est supérieure à une limite E_d appelée seuil de déplacement ($E_d = 25$ eV), l'atome frappé quitte son site normal, s'insère en position interstitielle dans le réseau cristallin et laisse à sa place une lacune. Il y a déplacement d'un atome.

La section efficace différentielle $d\sigma\ (E, T)$ caractérise la probabilité pour qu'un électron, d'énergie E, cède une quantité d'énergie comprise entre T et $T + dT$ à un atome de la cible.

La section efficace de déplacement est donnée par :

$$\sigma_d = \int_{E_d}^{T_m} \frac{d\sigma(E, T)}{dT}\, dT$$

<u>Remarque</u> : Nous avons vu que T, θ et φ sont liés. On peut ainsi exprimer σ_d en fonction de E et θ ou φ .

c - <u>section efficace de déplacement</u> -

- <u>Cas de l'électron non relativiste</u> -

La mécanique classique, à partir du potentiel de la formule [3], conduit à l'expression suivante : (diffusion de Rutherford) (42, 74)

$$d\sigma(E, T) = \frac{\pi}{4} \left(\frac{Z\ e^2}{eV}\right)^2 \frac{T_m}{T^2}\ dT \qquad [4]$$

ou encore :

$$d\sigma(E, \theta) = \frac{\pi}{8} \left(\frac{Z\ e^2}{eV}\right)^2 \frac{\sin\theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}\ d\theta$$

La mécanique quantique donne un résultat peu différent :

$$d\sigma(E, \theta) = \frac{\pi}{8} \left(\frac{Z\ e^2}{eV}\right)^2 \frac{\sin\theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}\ 1 + \left(\frac{\lambda}{4\ a \sin\frac{\theta}{2}}\right)^2}\ d\theta$$

où λ est la longueur de l'onde associée à l'électron.

Dans notre cas, $\frac{\lambda}{a}$ est très petit, de sorte que cette expression se réduit à la relation [4].

La section efficace de déplacement s'écrit alors :

$$\sigma_d = \frac{\pi}{4} \left(\frac{Z\ e^2}{eV}\right)^2 \left(\frac{T_m}{E_d} - 1\right) \qquad [5]$$

- Cas de l'électron relativiste -

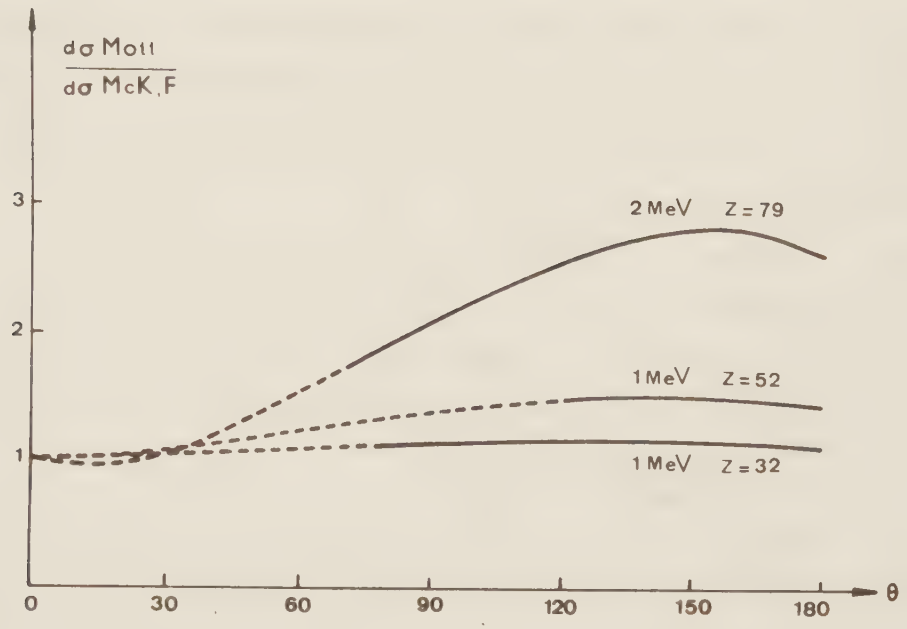
Les calculs sont ici beaucoup plus compliqués. La section efficace différentielle, établie par Mott, se présente sous une forme peu maniable ; aussi utilise-t-on de préférence l'expression simplifiée dûe à Mc Kinley et Feshbach :

$$d\sigma(E, T) = \pi \left(\frac{Z\ e^2}{eV}\right)^2 (1 - \beta^2) \frac{T_m}{T^2} \left[1 - \beta^2 \frac{T}{T_m} + \pi\alpha\beta\left\{\left(\frac{T}{T_m}\right)^{1/2} - \frac{T}{T_m}\right\}\right] dT \qquad [6]$$

où $\alpha = \frac{Z}{137}$.

Examinons la validité des approximations faites par ces auteurs, en comparant leurs valeurs de $d\sigma$ à celles trouvées par Mott. Nous avons reproduit sur la figure 3 les variations du rapport $\frac{d\sigma\ \text{Mott}}{d\sigma_{\text{Mc K, F}}}$ en fonction de l'angle de déviation θ de la trajectoire de l'électron incident, pour le germanium (Z = 32) et le tellurium (Z = 52) quand l'énergie des électrons E = 1 MeV et pour l'or (Z = 79) avec E = 2 MeV . (61)

On ne considère que les courbes tracées en traits pleins car elles correspondent seules à une énergie transmise suffisante pour créer une paire de Frenkel.



- Figure 3 -

On constate sur cette figure 3 que les résultats de la formule de Mc Kinley et Feshbach sont voisins de ceux de Mott: la formule 6 est particulièrement bien adaptée à l'étude des corps légers, pour E = 1 MeV. Dans la partie utile de ces courbes, figurée en traits pleins, le rapport $d\sigma_{Mott}/d\sigma_{Mc\ K,\ F}$ est sensiblement constant ; il prend la valeur maximale 1,2 pour Z = 32, et 1,5 pour Z = 52.

Par contre, l'accord est moins bon lorsqu'il s'agit d'étudier un corps lourd tel que l'or avec des électrons incidents d'énergie plus élevée, de l'ordre de 2 MeV.

La section efficace de déplacement σ_d , établie en intégrant l'équation [6] par rapport à T, s'écrit :

$$\sigma_d = \frac{\pi}{4}\left(\frac{Z\,e^2}{eV}\right)^2 (1-\beta^2)\left[\frac{T_m}{E_d} - 1 - \beta^2 \operatorname{Log}\frac{T_m}{E_d} + \pi\alpha\beta\left\{2\left(\sqrt{\frac{T_m}{E_d}} - 1\right) - \operatorname{Log}\frac{T_m}{E_d}\right\}\right] \quad [7]$$

Les calculs de Mott, ainsi que ceux de Mc Kinley et Feshbach, ont été conduits en supposant le solide amorphe ; ces auteurs ne tiennent aucun compte du caractère cristallin de la cible.

Or l'arrangement périodique des atomes du cristal peut influer de deux manières sur la section efficace de déplacement :

- d'une part l'énergie seuil de déplacement, que nous avons supposée voisine de 25 eV, varie considérablement avec l'orientation cristallographique de la direction d'éjection de l'atome. Les limites d'intégration de la section efficace différentielle ne sont donc pas les mêmes pour toutes les orientations ; il en résulte que la valeur de σ_d dépend de la direction cristallographique suivant laquelle l'atome est éjecté.
- d'autre part, la répartition des électrons du faisceau à l'intérieur de la cible n'est pas homogène. En effet, la probabilité de présence de l'électron incident en un point du cristal dépend, dans certains cas, du phénomène de canalisation des électrons par les plans réticulaires, phénomène que nous étudierons en détail au chapitre 4.

La formule 6 apparaît donc comme une première approximation Toutefois les résultats obtenus par certains chercheurs montrent que la valeur de la section efficace donnée par cette formule semble être en bon accord avec la réalité.

d - <u>transfert d'énergie</u> -

Lorsqu'une particule d'énergie E et de masse M_1 heurte élastiquement une particule au repos de masse M_2, l'énergie transférée s'écrit sous la forme :

$$T = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \sin^2 \frac{\theta}{2} \qquad [8]$$

Soit T_m l'énergie maximale transmise pour $\theta = \pi$ (choc frontal), on obtient :

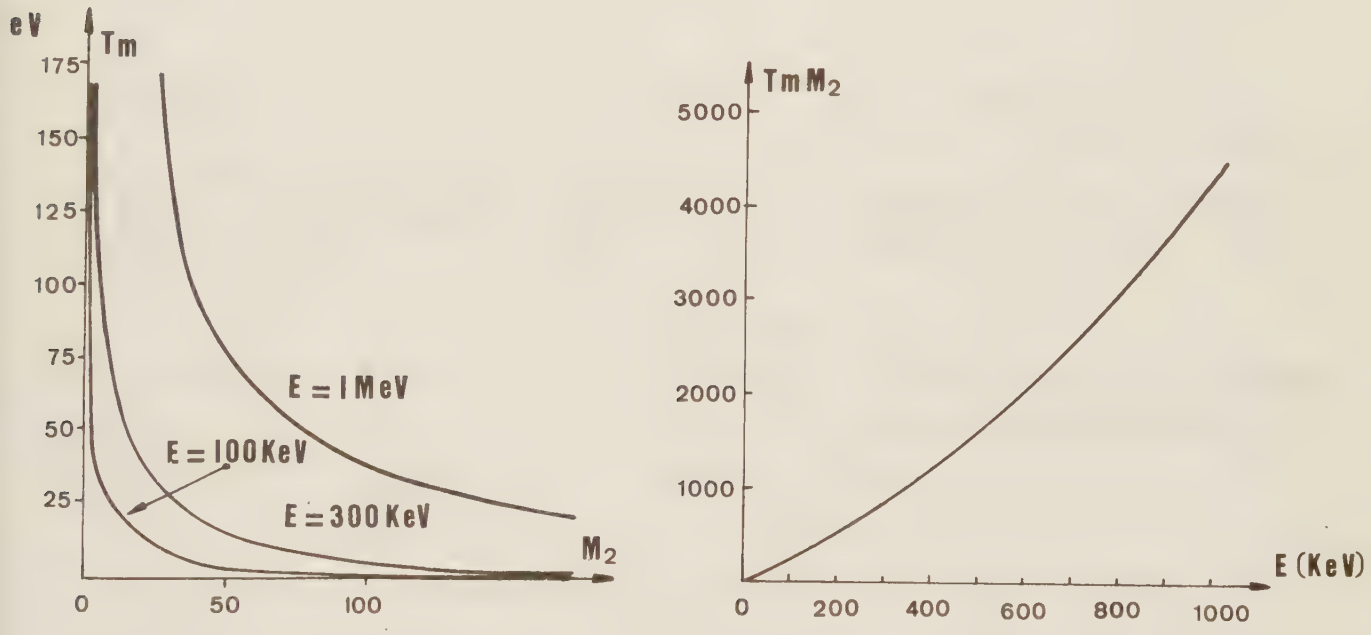
$$T_m = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E$$

Si la particule incidente est un électron relativiste,

$$T_m = \frac{2 (E + 2m_o c^2)}{M_2 c^2} E \qquad [9]$$

où c est la vitesse de la lumière et m_o la masse au repos de l'électron.

Nous avons tracé sur la figure 4a la variation de l'énergie maximale transmise T_m au cours d'un choc élastique électron-atome en fonction de la masse atomique M_2, pour $E = 100 keV$, 300keV et 1 MeV (74). La figure 4b représente les variations du produit $T_m . M_2$ en fonction de l'énergie des électrons incidents (53).



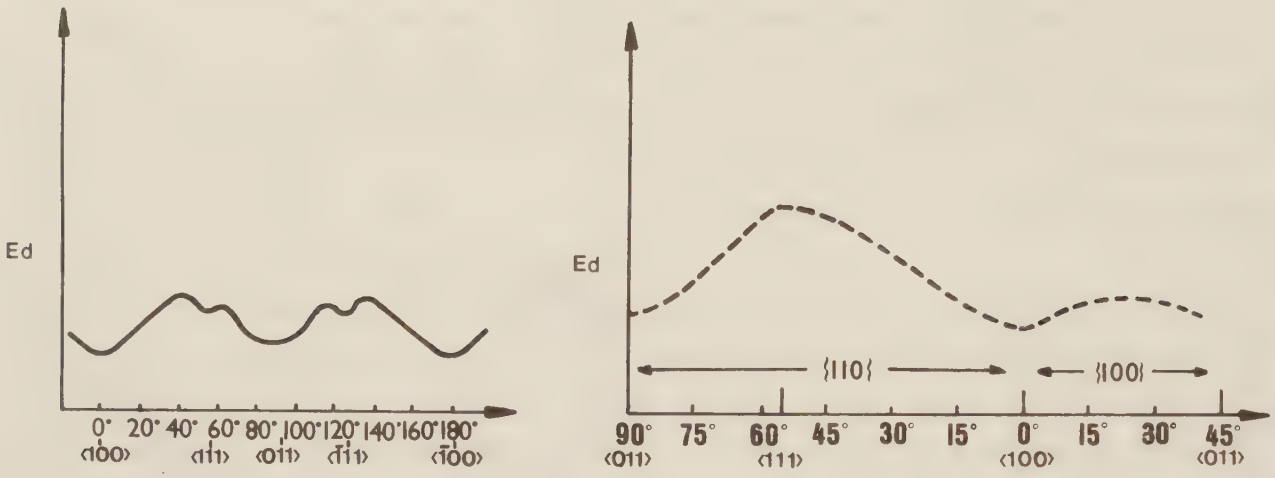
- Figure 4 -

Il y a création d'une paire de Frenkel si l'atome heurté reçoit une énergie supérieure à la valeur limite E_d ; E_d dépend de la barrière de potentiel dûe à la présence des atomes voisins. L'anisotropie de la structure du cristal entraîne une variation de l'énergie seuil de déplacement E_d en fonction de l'orientation cristallographique de la direction d'éjection de l'atome.

Cette variation de E_d a été calculée par certains auteurs. Signalons toutefois que les expériences nécessaires à la confirmation de ces calculs, très délicates à réaliser, sont peu concluantes.

La figure 5a représente les résultats de Sosin (78) ; ils concernent la forme de la variation de E_d en fonction de l'angle d'éjection, pour un plan $\{110\}$ d'un cristal cubique à faces centrées. La figure 5b montre la courbe obtenue par Gibson (36) dans le cas du cuivre (CFC) pour les plans $\{100\}$ et $\{110\}$.

On peut remarquer que ces courbes ne coïncident pas.



a - Figure 5 - b

Remarque : L'énergie moyenne $\overline{T}$ transmise au cours du choc électron-atome, diffère de l'énergie maximale transmise. On a (50) :

$$\overline{T} = \frac{\int_{E_d}^{T_m} T \, d\sigma}{\int_{E_d}^{T_m} d\sigma}$$

Dans le cas de collisions de type Rutherford, on obtient, à partir de la formule 4 :

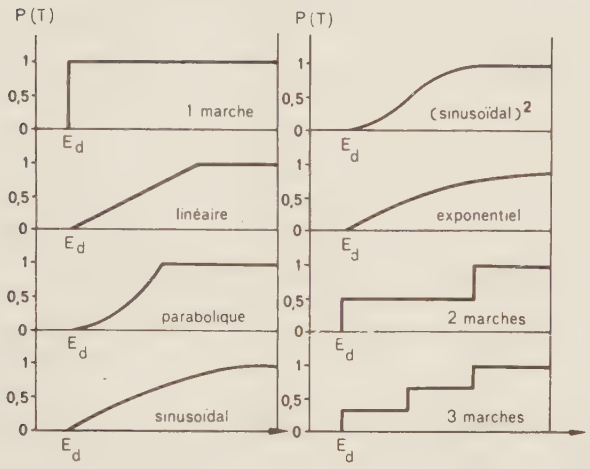
$$\overline{T} = \frac{T_m E_d}{T_m - E_d} \operatorname{Log} \frac{T_m}{E_d} \qquad [10]$$

Prenons l'exemple d'une cible de nickel irradiée par des électrons d'énergie 1 MeV où $T_m = 73$ eV et $E_d = 24$ eV ;
on trouve : $\overline{T} = 39$ eV.

e - nombre d'atomes déplacés -

Quand T est supérieur à E_d, pour une direction cristallographique donnée, nous savons qu'il peut y avoir création d'une paire de Frenkel ; mais quelle loi régit la probabilité de déplacement P en fonction de l'énergie transmise T ?

Diverses formes de la courbe $P = f(T)$ ont été proposées. On en trouvera les représentations sur la figure 6 (75).



- Figure 6 -

Sachant qu'il est possible de faire varier facilement l'énergie de l'électron incident autour de la valeur E telle que $T_m = E_d$, on peut être tenté de chercher expérimentalement quelle courbe de la figure 6 convient le mieux. Malheureusement, la précision des mesures effectuées au voisinage du seuil E_d est trop faible pour que l'on puisse effectuer cette vérification expérimentale ; on se contente généralement d'utiliser les deux formes les plus simples de P(T) (une marche et linéaire).

Lorsque l'atome déplacé possède une énergie suffisante, il peut, à son tour, heurter et déloger un autre atome, et ainsi de suite. Il peut y avoir soit déplacements multiples si tous les atomes choqués au cours de cette séquence sont placés en position interstitielle, soit remplacements d'atomes si chaque atome prend la place de celui qu'il a délogé.

Nous étudierons en détail ce dernier cas dans le chapitre III ; nous nous intéressons uniquement ici aux déplacements multiples appelés aussi déplacements secondaires.

Ce phénomène ne peut avoir lieu que pour des électrons incidents fortement énergétiques car la masse de l'électron est extrêmement faible. Nous donnons, dans le tableau 1, le nombre de déplacements secondaires créés dans une cible de silicium quand l'énergie des électrons incidents varie de 0,5 à 10 MeV (10). Ce nombre est petit et sans comparaison avec celui obtenu à partir d'un bombardement de neutrons.

Energie des électrons (MeV)	Energie moyenne transférée (eV)	nombre moyen de déplacements secondaires
0,5	24	1,1
1	32	1,3
3	50	1,8
6	64	2,1
10	79	2,7

- TABLEAU I -

D'une manière générale, un électron ne peut créer qu'un nombre limité de paires de Frenkel. De plus, lacune et interstitiel sont situés à faible distance l'une de l'autre.

Les électrons que nous utilisons pour irradier les cibles, généralement plus lourdes que le silicium, ont une énergie qui ne dépasse pas 1,2 MeV. Par suite, le cas des déplacements secondaires est, pour nous, négligeable.

Ainsi, après un choc élastique, deux éventualités peuvent être envisagées, suivant la valeur de l'énergie transmise T.

- $T < E_d$: L'atome heurté, qui n'est pas chassé de son site, dissipe l'énergie reçue en vibrations ; il y a élévation locale et momentanée de la température.
- $T > E_d$: L'atome est éjecté de sa position normale dans le réseau cristallin vers un site interstitiel ; il laisse derrière lui une lacune (paire de Frenkel).

Le nombre N_d de paires de Frenkel créées par unité de volume et de temps est donné par la relation :

$$N_d = \Phi \; \sigma_d \; N_2 \qquad [11]$$

où Φ est le flux du faisceau incident.

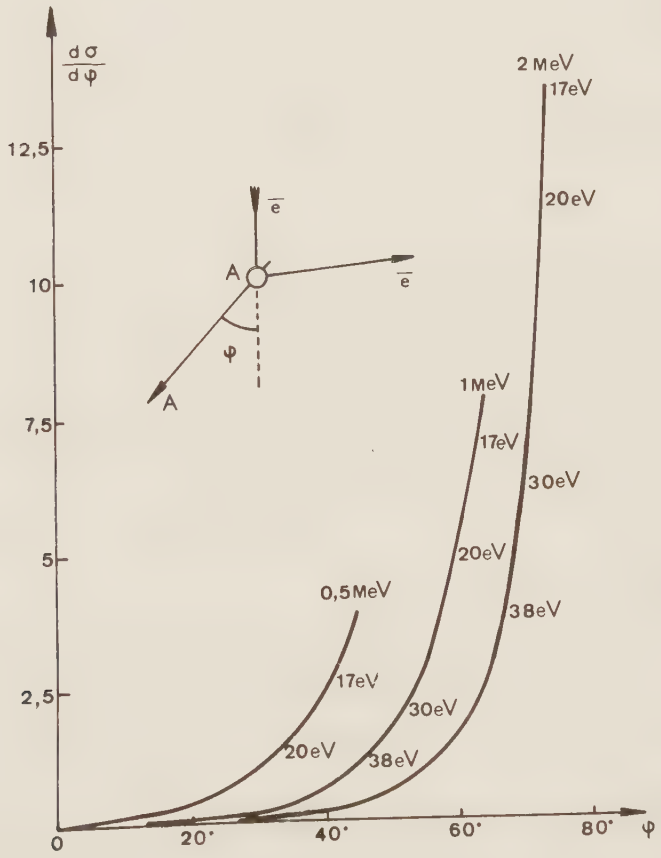
f - direction d'éjection de l'atome -

La formule [6] donne la valeur de $\frac{d\sigma}{dT}$ en fonction de T. On obtient facilement l'expression de $\frac{d\sigma}{d\varphi}$ en fonction de φ en se rappelant que :

$$T = T_m \cos^2 \varphi$$

soit $$dT = -T_m \sin 2\varphi \, d\varphi \quad .$$

Nous avons porté sur la figure 7 les courbes représentatives de $\frac{d\sigma}{d\varphi} = f(\varphi)$, pour trois valeurs de E : 0,5 MeV, 1 MeV et 2 MeV. Sur chaque courbe, nous avons mentionné les valeurs de T correspondant à différentes valeurs de φ (51).



- Figure 7 -

Nous constatons immédiatement que $\frac{d\sigma}{d\varphi} = 0$ si $\varphi = 0$; nous pouvons donc dire que :

- la probabilité pour qu'un atome soit éjecté dans la direction du faisceau incident est nulle.

Cette remarque est importante et il faut en souligner la portée. En effet, si nous voulons montrer expérimentalement l'anisotropie du bombardement, en

irradiant par exemple suivant la direction ⟨110⟩ il faut se rappeler que l'atome heurté ne peut pas être éjecté suivant ⟨110⟩, et que les effets mesurés dans cette expérience ne peuvent pas correspondre à la direction d'éjection ⟨110⟩.
Nous constatons également sur la figure 7 que la probabilité pour qu'un atome soit déplacé dans une certaine direction est d'autant plus grande que φ est élevé ; par contre, l'énergie transmise décroît quand φ augmente.

Les atomes heurtés sont donc projetés suivant les génératrices d'un cône dont l'angle d'ouverture 2 φ fixe à la fois le nombre d'atomes déplacés $N_{d,\varphi}$ et leur énergie T_φ . $N_{d,\varphi}$ croît lorsque φ augmente, alors que T_φ diminue; l'ouverture limite de ce cône est obtenue quand :

$$T_\varphi = E_d$$

Nous avons supposé que le corps était isotrope. En réalisé, pour connaître le nombre d'atomes déplacés suivant cette direction, il faut faire intervenir le caractère cristallin de la cible et préciser :
- les propriétés de cette direction (valeur de E_d, possibilité de chocs multiples, etc ...),
- l'angle du faisceau incident avec cette direction.

3) Déplacements par effet Varley

Nous savons que l'ionisation des atomes, consécutive à une irradiation, ne peut pas créer de défaut dans les solides à liaisons métalliques ou covalentes. Varley a montré qu'il n'en était pas de même dans les solides à liaisons ioniques.

a - mécanisme de l'effet Varley -

Le travail de Varley (85, 86, 87) porte essentiellement sur l'irradiation des halogénures alcalins. Il considère que les ions halogènes (anions) ont la possibilité d'être déplacés du fait de l'ionisation de la manière suivante : l'ion halogène A^- peut devenir positif par ionisation multiple ; il devient par exemple A^+ par double ionisation. A^+ est alors entouré d'ions alcalins B^+ et se trouve en position électrostatiquement instable : il quitte sa position normale dans le réseau et se place en position interstitielle où il reprend sa polarité initiale.

Un défaut de Frenkel anion est ainsi créé. Remarquons que ce mécanisme ne peut pas s'appliquer à la formation de paires de Frenkel cation.

b - section efficace d'ionisation multiple -

Pour un cristal ionique quelconque, Varley donne l'expression de la section efficace d'ionisation d'ordre p :

$$\sigma_i = 10^{1-p} \frac{\pi e^4 z}{E \cdot E_i} \text{ Log } 4 \frac{E}{E_i} \qquad [12]$$

où z est le nombre de valence de l'anion et E_i sa première énergie d'ionisation. Le nombre d'anions ionisés p fois par unité de volume et de temps est donné par la formule (11) où σ_d est remplacé par σ_i

$$N_i = \Phi N_2 \sigma_i$$

N_2 représente ici le nombre d'anions par unité de volume.

Signalons que la valeur de la section efficace d'ionisation multiple σ_i peut être très grande par rapport à σ_d : nous verrons plus loin que le rapport $\frac{\sigma_i}{\sigma_d}$ peut atteindre 10^4.

c - validité de l'effet Varley -

Le mécanisme imaginé par Varley, séduisant par sa simplicité, a soulevé des objections de la part de certains auteurs. Ce mécanisme, s'il existe, devrait jouer un rôle de tout premier plan dans l'irradiation électronique des solides à liaisons ioniques. Il est nécessaire de faire le point sur ces objections (21).

Seitz et Koelher supposent que l'ion déplacé, doté d'une énergie cinétique faible, est incapable de s'éloigner suffisamment de sa lacune : il se recombine immédiatement avec elle. Cette hypothèse est infirmée par les travaux de Hatcher et Dienes qui tiennent compte de l'énergie de migration de l'ion et de son excédent d'énergie lorsqu'il est sous la forme A^+.

L'objection faite par Dexter, plus importante, est fondée sur la durée de vie de l'ion A^+, qui pourrait être inférieure à la période de vibration du réseau et, par conséquent, au temps nécessaire à l'éjection de l'ion. Ceci

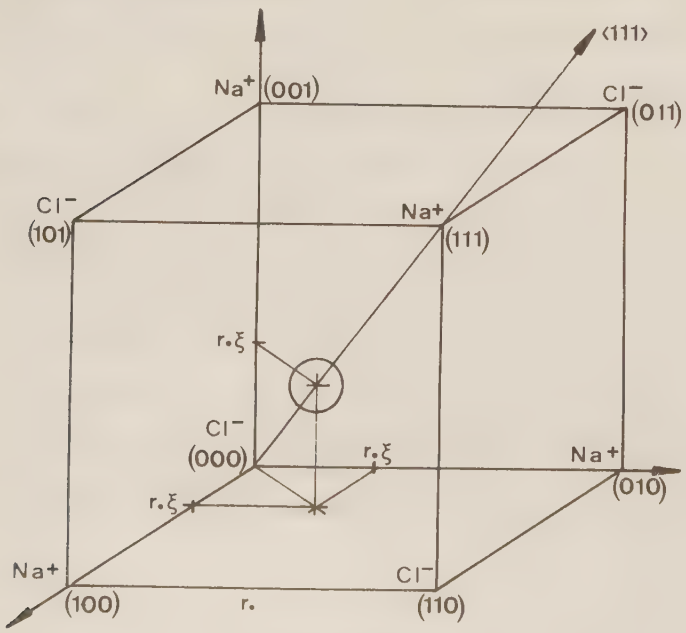
rendrait impossible la création d'une paire de Frenkel par effet Varley.

Considérons avec Dexter l'ion Cl^- dans un cristal de NaCl. La double ionisation de cet ion introduit deux "trous" dans son nuage électronique. Cl^- devient Cl^+. Ces deux trous ont un effet identique à celui de deux particules positives libres qui se repoussent mutuellement. Lorsque la distance de séparation atteint une valeur égale à la distance interatomique, Cl^+ devient Cl, puis Cl^-. Le temps nécessaire à cette transformation est estimé à 10^{-15} secondes.

La période de vibration du réseau étant voisine de 10^{-13} seconde, les calculs de Dexter rendraient caduques les hypothèses de Varley. A cet argument, Varley oppose le fait que Dexter utilise un modèle dans lequel les deux trous occupent des niveaux situés dans la bande de valence. Si l'on place ces trous sur une couche interne, hypothèse plus probable selon Varley, le temps de transition est égal à 10^{-8} seconde : le mécanisme de Varley serait alors valable.

Les travaux de Chiarotti et Nardelli permettent de faire le choix entre ces deux configurations : trous dans la bande de valence ou trous dans une couche électronique interne. Ces deux auteurs examinent les énergies potentielles mises en jeu dans les deux cas. Si leurs travaux n'apportent pas de confirmation - ou d'infirmation - définitive de l'existence du phénomène signalé par Varley, ils montrent néanmoins que ce phénomène n'est pas à rejeter systématiquement. Nous en avons tenu compte dans le chapitre II.

Calculons avec eux l'énergie potentielle du réseau dans le cas du modèle cristallin représenté sur la figure 8.



- Figure 8 -

On envisage les trois configurations électroniques A, A' et B, définies comme suit :

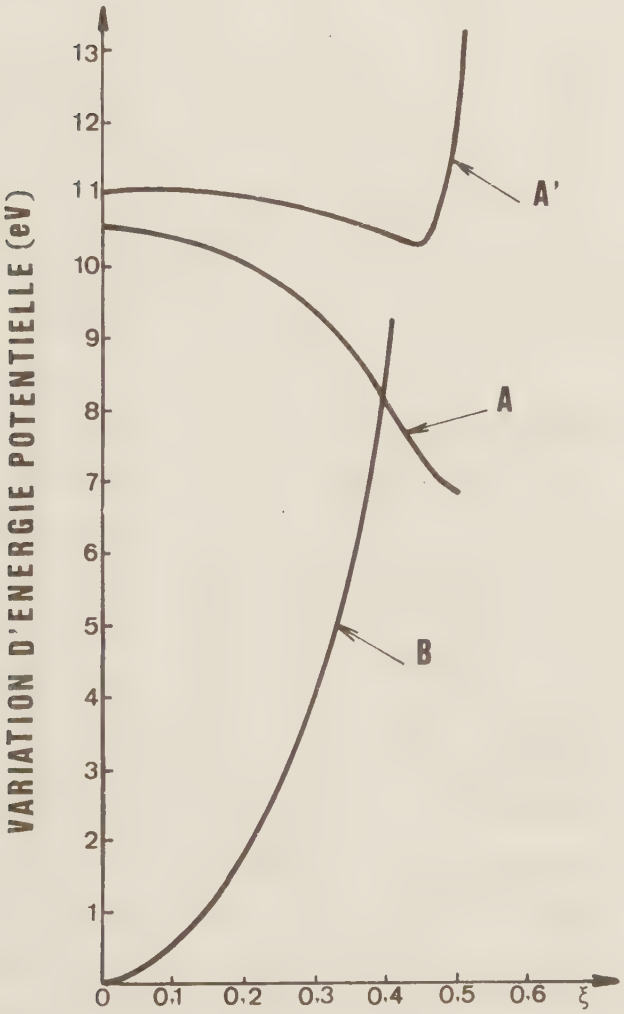
A : 1'ion possède deux trous dans la bande de valence (hypothèse de Dexter),

A' : 1'ion possède deux trous dans une couche interne (hypothèse de Varley),

B : la distance entre les deux trous est supérieure à la distance interatomique : 1'ion Cl^- est alors normalement polarisé.

Considérons le mouvement de l'ion suivant la direction [111] qui passe par un point d'énergie minimale.

Soient W_A, $W_{A'}$ et W_B les contributions du réseau à l'énergie potentielle de l'ion en déplacement. Leurs variations sont représentées en fonction de la distance ξ de l'ion par rapport à l'origine sur la figure 9.



- Figure 9 -

On constate sur cette figure que seule la configuration A permet d'expliquer le déplacement d'un ion. En effet, la diminution de l'énergie potentielle, de l'ordre de 4 eV, conduit à une augmentation de l'énergie cinétique de l'ion suffisante pour justifier son éjection.

L'hypothèse de Dexter A paraît donc valable. Nous allons voir que sa conclusion (durée de vie inférieure à la période de vibration du réseau) n'est pas évidente.

Dans le calcul de l'énergie potentielle de l'ion, on doit faire intervenir les énergies de polarisation, de répulsion etc ..., appelées α ou β, qui s'ajoutent aux énergies W :

$$E_A = W_A + \alpha$$

$$E_B = W_B + \beta$$

Le passage de l'état A à l'état B entraîne une variation d'énergie :

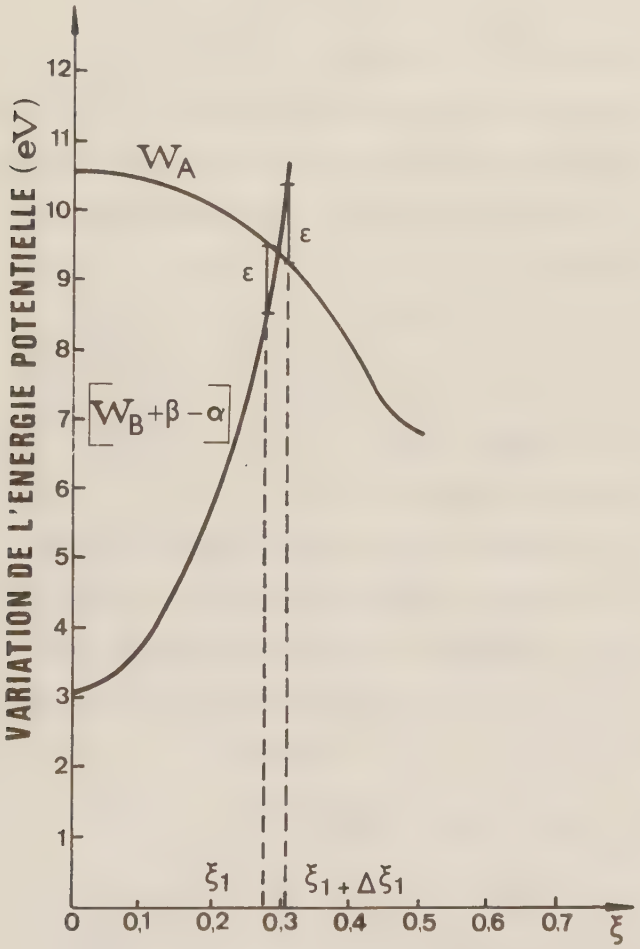
$$E_A - E_B = W_A - (W_B + \beta - \alpha)$$

Varley a montré que pour que l'énergie ne soit pas dissipée dans une transition radiative, il faut que le passage de l'ion de l'état A à l'état B s'effectue

avec une variation d'énergie inférieure à la largeur $\mathcal{E}$ de la bande de valence.

$$W_A - (W_B + \beta - \alpha) \leqslant \mathcal{E}$$

Nous avons représenté les variations de W_A et de $(W_B + \beta - \alpha)$ en fonction de ξ sur la figure 10. La condition indiquée ci-dessus est réalisée dans l'intervalle : $[\xi_1, \xi_1 + \Delta\xi]$



- Figure 10 -

Si la transition de A en B a lieu hors de l'intervalle $[\xi_1, \xi_1 + \Delta\xi]$, il y a perte d'énergie par émission d'un photon. Avant ξ_1, l'ion n'a pas une énergie suffisante pour être éjecté ; par contre, après ξ_1, la paire de Frenkel créée est stable.

La question est maintenant de savoir si le temps τ nécessaire à l'ion pour traverser la zone critique (de $\xi = 0$ à $\xi = \xi_1$) est supérieur ou inférieur au temps τ' mis par l'ion pour passer de l'état A à l'état B.

On trouve pour τ et τ' des valeurs très proches : $\tau \# 3{,}2.10^{-15}$s et $\tau' \# 3.10^{-15}$ s. Il est donc actuellement impossible de dire d'une manière générale que la création de défauts ponctuels par ionisation multiple est possible (Varley) ou impossible (Dexter).

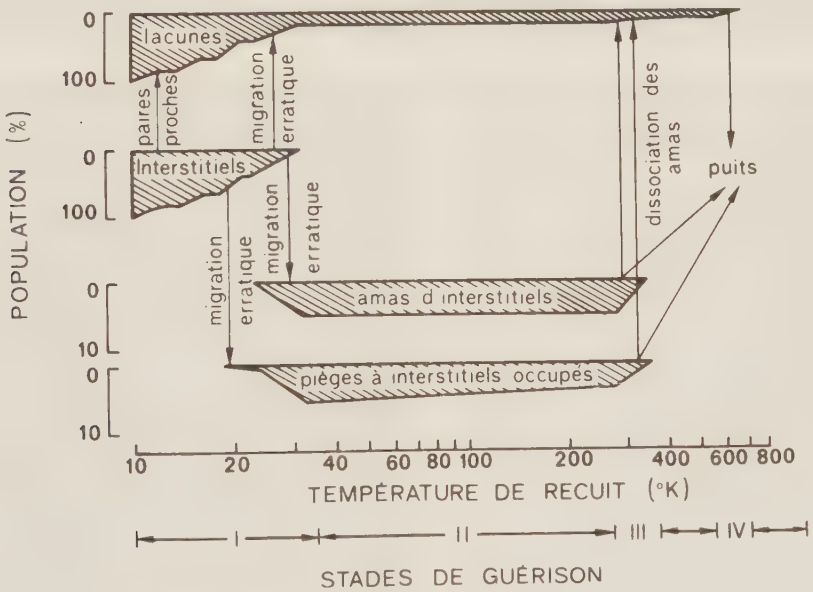
Ce problème doit être résolu dans chaque cas particulier en tenant compte des propriétés du corps irradié et des paramètres du bombardement. Ce résultat est, pour nous, d'une importance primordiale : nous verrons en effet dans le chapitre II que la prise en considération d'un autre phénomène nous permet de lever cette indétermination et d'affirmer que, dans le cas précis que nous étudierons dans ce chapitre, le mécanisme de Varley est réellement efficace.

II - Evolution des défauts après irradiation.

1) Modèle de restauration du cristal

Les défauts ponctuels, lacunes ou interstitiels, créés par le bombardement et disséminés dans le cristal, peuvent diffuser à l'intérieur de celui-ci si on leur apporte l'énergie nécessaire, par exemple sous forme de quantité de chaleur. Pour une température de l'ordre de quelques degrés Kelvin, il y a déjà migration de certains défauts qui tendent à se regrouper, ou à s'annihiler, suivant différents processus étroitement liés à la température de revenu.

On trouvera sur la figure 11 un modèle de guérison du platine irradié. L'échelle des températures de revenu peut être divisée en plusieurs stades correspondant chacun à un mode de regroupement des défauts (4).



- Figure 11 -

Examinons les différents stades de la guérison.

- STADE 1 - Les lacunes sont immobiles. Tout d'abord les paires de Frenkel "proches" (lacune peu éloignée de l'interstitiel) s'annihilent par le retour de l'interstitiel mobile vers sa lacune. Lorsque la température augmente, la

migration au hasard des interstitiels conduit ceux-ci soit vers une lacune éloignée, soit vers un piège à interstitiel, soit encore vers un amas d'interstitiels dont nous étudierons la nature plus loin.

- STADE 2 - Au-dessus de 40°K, les interstitiels libres ont disparu du cristal. Par contre il subsiste des lacunes immobiles, des pièges à interstitiels partiellement occupés et des amas d'interstitiels qui, pendant tout ce stade, évoluent peu : certains amas grossissent au détriment d'autres ou absorbent quelques interstitiels libérés par les pièges.

- STADE 3 - A une température voisine de celle du milieu ambiant, l'énergie thermique est suffisante pour qu'un grand nombre d'interstitiels soit libéré par les pièges et les amas ; ces interstitiels migrent dans le cristal et finissent par disparaître soit dans un puits (surface par exemple), soit en s'associant avec une lacune.

- STADE 4 - Ici les lacunes sont également mobiles et vont se perdre dans les puits, de même que les interstitiels qui restaient dans les derniers pièges et amas.

Signalons que les lacunes peuvent, elles aussi, donner naissance à des amas dès qu'elles ont la possibilité de migrer. Ces amas disparaissent également aux températures élevées.

2) Amas de défauts

Les interstitiels peuvent se rassembler entre les plans réticulaires pour former des amas de tailles diverses.

Lorsque les dimensions de ces amas d'interstitiels sont faibles, inférieures à 100 Å, l'observation au microscope électronique ne permet pas d'en déterminer la forme et la nature ; ils portent alors le nom de "points noirs" (planche I b). Ce n'est plus le cas dès que la taille de l'amas est suffisante ; il s'agit le plus souvent d'un disque plan inséré entre les couches atomiques normales et limité par une dislocation qui se referme sur elle-même en forme de boucle (voir figure 12 a). Ce sont en général ces boucles de dislocation qui sont visibles au microscope (planche I c).

Dans le cas des lacunes, les amas peuvent prendre une forme sphérique au début, mais dès que le nombre de lacunes dépasse une dizaine, cette configuration

---

PLANCHE I – Formation et évolution des amas de défauts dans un cristal de BeO irradié par des électrons d'énergie 100 keV.

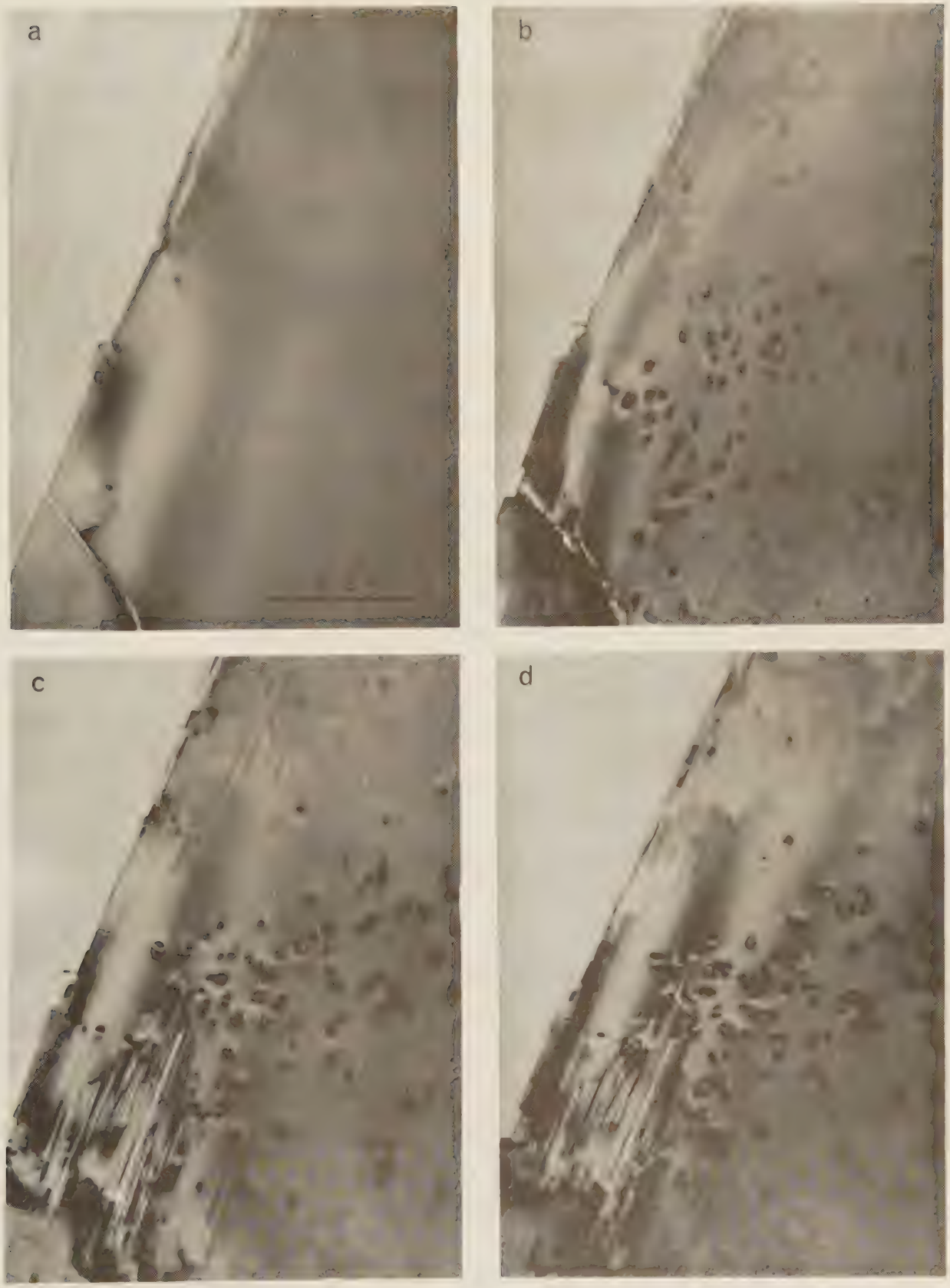
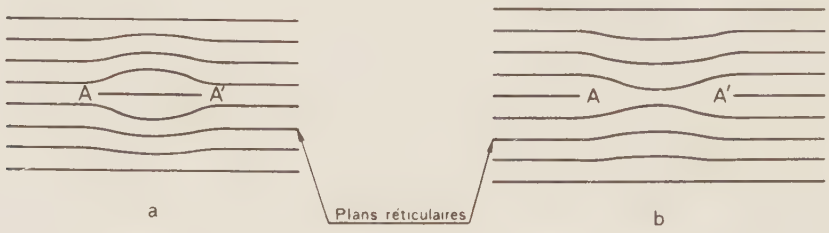


PLANCHE I

est instable et devient plane. Une portion de plan atomique fait défaut (voir figure 12 b), elle est cernée par une boucle de dislocation.



- Figure 12 -

On peut observer sur les micrographies d'un échantillon irradié le nombre et les dimensions des boucles. L'interprétation des diagrammes de diffraction électronique de cet échantillon permet, en outre, de connaître la position cristallographique et la nature, lacunaire ou interstielle de ces boucles de dislocation.

B - LES DIFFERENTS PROCESSUS D'IRRADIATION ET DE MESURE -

De nombreuses recherches concernent l'irradiation électronique des corps solides. Avant de nous intéresser plus particulièrement à l'irradiation par le faisceau d'un microscope électronique, nous nous proposons de faire une étude bibliographique des différents processus d'irradiation et de mesure. Cette étude permet de situer le rôle du microscope électronique parmi les différentes méthodes utilisables.

1) Les différents processus d'irradiation électronique

La méthode utilisée pour irradier un échantillon dépend essentiellement du type de mesures que l'expérimentateur veut effectuer. Les travaux examinés peuvent être classés en trois groupes.

a - l'accélérateur 1 MeV -

Les expériences réalisées au moyen d'électrons accélérés par un appareil du type Van de Graaff, sous une tension voisine de un million de volts, sont les plus fréquentes. Ces électrons peuvent créer des défauts dans un très grand nombre de corps ; les métaux sont le plus couramment utilisés. Les expériences se

déroulent ici sous très basse température (hélium ou azote liquide), afin d'éviter la migration des défauts. Les exceptions sont très rares.

b - l'accélérateur 50 MeV-

Les électrons de très haute énergie (40 à 50 MeV) sont généralement employés pour bombarder des corps semi-conducteurs tels que le silicium ou le germanium. Ici, la température d'irradiation varie selon les auteurs.

c - le microscope électronique -

L'évolution de l'objet cible au cours du bombardement est suivie soit directement par l'observation des images, soit indirectement par le dépouillement des diagrammes de diffraction.

L'utilisation des microscopes à très haute tension ($V \geq 10^6$ volts) permet d'étudier la formation et l'évolution de défauts créés par le passage des électrons dans un grand nombre de corps solides. Par contre, les microscopes commerciaux, dont la tension d'accélération est généralement égale à 100 kV, ne permettent l'étude que des corps légers ($M < 10$) ou à liaisons ioniques (BeO).

Le flux d'électrons d'un microscope est environ mille fois supérieur à celui d'un accélérateur classique, de type Van de Graaff. De plus les caractéristiques du faisceau (ouverture angulaire, spectre d'énergie, brillance etc ...) sont mieux définies.

2) Les diverses méthodes de mesure

a - mesures de résistivité (voir tableau 3) -

La résistivité d'un corps est liée au nombre et à la nature des défauts qu'il contient : cette double dépendance confère aux mesures de résistivité un très grand intérêt pour l'étude des différents problèmes concernant l'irradiation des corps conducteurs[29].

Examinons successivement l'effet de ces deux paramètres.

- L'influence du nombre de défauts d'un échantillon sur sa résistivité a été mise à profit par certains auteurs pour étudier la production de défauts ponctuels par des faisceaux dont l'énergie varie entre 150 keV et 1 MeV. Les courbes déduites de ces mesures permettent de déterminer l'énergie nécessaire aux électrons pour créer des paires de Frenkel. Cette conclusion est d'une grande importance :

elle conduit au calcul de l'énergie seuil E_d de déplacement des atomes. Nous avons groupé dans le tableau 2 les résultats obtenus par différents auteurs concernant la valeur numérique de E_d pour différents éléments : Cu, Al, Si, Au, Pd, Pt.

Corps	Energie seuil (eV)	Référence
Cu	16 - 19	3
	19	78
Al	16 - 19	58
Si	25	10
Au	33 - 36	3
Pd	34	47
Pt	37	14

- Tableau 2 -

Supposons que l'on détermine l'orientation du faisceau d'électrons par rapport aux directions cristallographiques de la cible : il est alors possible d'étudier l'influence de cette orientation sur la valeur de E_d. Cependant, l'incertitude concernant les paramètres de l'irradiation (orientation, flux, énergie ...) nuit considérablement à l'étude de ce phénomène (14, 78).

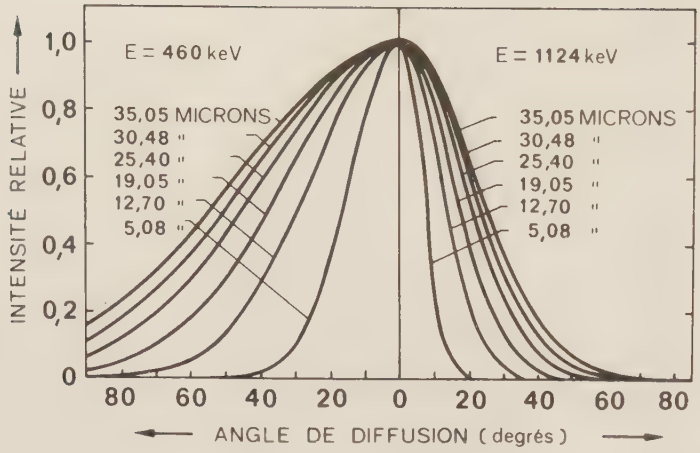
Signalons une autre difficulté : Sosin et Garr ont montré que l'épaisseur de l'échantillon doit être suffisamment faible pour que l'angle de diffusion des électrons incidents reste négligeable (78). On trouve sur la figure 13 la distribution angulaire des électrons après traversée de cibles d'épaisseurs différentes, pour deux valeurs de l'énergie des électrons incidents. Donc, il sera nécessaire d'utiliser un échantillon suffisamment mince ; mais, dans ce cas, un nombre important d'électrons traversera la cible sans créer de défaut.

Noms	Référence	Année	Energie (MeV)	Température	Corps	Observations
Reynolds W.N. Goggin P.R.	71	1960	4	N liquide	C	Comparaison des résulstats de résistivité, Hall et magnétorésistance sur la cinétique de recuit.
Bauer W.	3	1964	1,7	He liquide	Cu Au	-Détermination de E_d -Déplacements pour des énergies E_d - Influence des transferts indirects -Cinétique de revenu.
Sosin A. Garr K.	78	1965	0,5 0,9	He	Cu	-Effets directionnels -Influence de la diffusion : détermination de l'épaisseur optimale de la cible -Energie seuil pour deux directions.
Bauer W. Sosin A.	4	1966	2	N	Pt Ni	-Etude du 4e stade de revenu, énergie d'activation, migration de lacunes simples -Modèle de diffusion.
Burke E.A. Jimenez C.M. Lowe L.F.	14	1966	1,8 3	He	Pt	-Détermination de E_d -Choix de la fonction de déplacement -Effets directionnels.
Neely H.H. Bauer W.	58	1966	0,2 1,6	He	Al	-Détermination de E_d, identique dans toutes les directions -Déplacements multiples -Déplacements indirects.
Sherman C.H. Lowe L.F. Burke E.A.	75	1966	Théorique		Pt	-Etude de 8 sortes de fonctions de probabilité de déplacement.
Bauer W. GoeppingerW.F.	5	1967	2	He	Pt	-Comparaison du revenu du platine irradié et du platine irradié après trempe.

Jimenez C.M. Lowe L.F. Burke E.A. Sherman C.H.	47	1967	1 1	He	Pd	-Détermination de E_d -Pas de déplacements multiples
Lomer J.N. Pepper M.	51	1967	0,3 2	He	Fe	-Effets directionnels -Influence de l'énergie E
Peters P.B. Shearin P.E.	67	1967	2	N	Al	-Comparaison du nombre de défauts produits dans l'Al pur et l'Al allié
Sulpice G. Minier C. Moser P. Bilger H.	81	1968	1,4 3	He	Co	-Stades de guérison
O'Neal T.N. Chaplin R.L.	62	1968	0,3 0,4	He	Mg	-Observation de deux stades importants de recuit à très basse température
Davies C.B. Mitchell E.W.B.	29	1969	0,4 2	N		-Etude de la hauteur d'un pic de recuit en fonction de l'énergie des électrons -Méthode d'analyse d'un pic

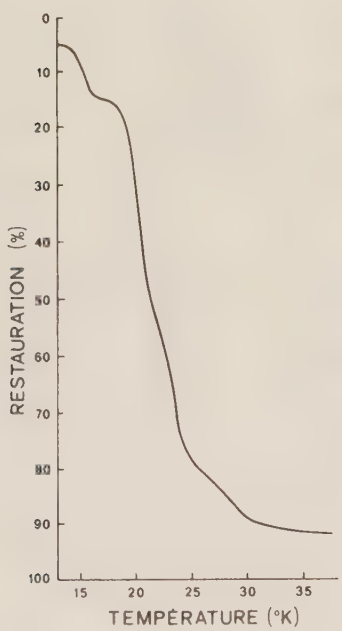
- TABLEAU 3 -

Travaux sur la résistivité de différents corps irradiés.



- Figure 13 -

- L'influence de la nature des défauts sur la résistivité de l'échantillon permet de tracer les courbes de revenu d'un corps irradié sous très basse température. La mobilité des paires de Frenkel à partir des températures les plus basses conduit les expérimentateurs à placer l'échantillon dans un cryostat refroidi par de l'azote ou de l'hélium liquide. Ce cryostat doit permettre de procéder à l'irradiation du corps, puis d'effectuer les mesures de résistivité tout en contrôlant la température.



- Figure 14 -

Lorsque la température s'élève, les lacunes et les interstitiels se déplacent et se regroupent pour former des défauts d'un type nouveau. La résistivité du corps change alors ; on peut ainsi contrôler expérimentalement les différents stades de la guérison du corps. La figure 14 donne un exemple de courbe de guérison pour du platine irradié à 10°K par des électrons de 2 MeV (2).

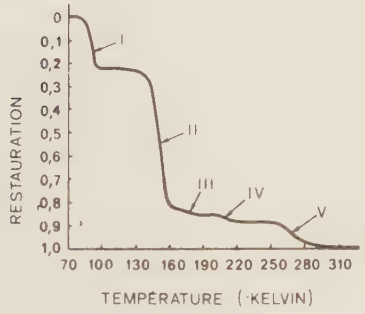
b - mesures relatives aux semi-conducteurs (voir tableau 4)-

- Méthodes électriques -

Le caractère semi-conducteur de certains corps est étroitement lié au nombre de défauts présents dans le réseau cristallin. Cette propriété a été utilisée par de nombreux chercheurs pour aborder le problème de l'irradiation des semi-conducteurs (16, 18, 23, 32, 38, 39).

Les mesures concernant l'effet Hall, complétées parfois par des mesures de conductivité, mènent à des résultats souvent comparables à ceux obtenus par des méthodes de résistivité.

Il est ainsi possible de tracer les courbes de revenu d'un corps irradié sous très basse température ; on notera sur la figure 15 la présence des différents stades de la guérison (32).



- Figure 15 -

Certains auteurs utilisent ce procédé pour étudier l'influence de l'énergie des électrons sur le nombre de défauts créés. Ceci nous l'avons vu, conduit à la connaissance de l'énergie seuil E_d (38).

L'énergie des électrons incidents a également une influence sur l'anisotropie de production de défauts : Haddad, Banbury et Grimshaw montrent que le rôle de l'orientation du faisceau incident par rapport aux axes cristallographiques de la cible décroît lorsque l'énergie augmente.

- Méthodes paramagnétiques et optiques -

Les méthodes fondées sur la résonance de spin sont employées parfois en relation avec les procédés optiques, pour déterminer la nature de certains centres de défauts. Les auteurs peuvent connaître avec précision les caractéristiques de ces défauts et avancer des hypothèses sur leur constitution. La figure 16 indique la position des atomes dans le cas d'un centre c obtenu par bombardement d'un cristal de silicium (9).

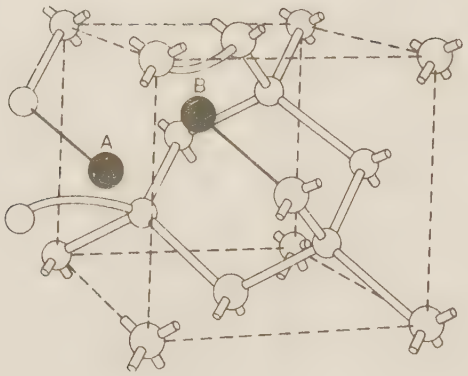
Les études de spectroscopie infra-rouge, en révélant les bandes d'absorption dues à l'irradiation conduisent à la connaissance de certains centres. Nous avons

Noms	Référence	Année	Energie (MeV)	Température	Corps	Observations
Watkins G.D. Corbett J.W.	90	1961	1,5	He liquide	Si	-Etude du centre A
Corbett J.W. Watkins G.D. Chrenko R.M. Mc Donald R.S.	22	1961	1,5	He liquide	Si	-Mobilité des lacunes de Si -Etude du centre A
Eisen F.H.	32	1961	0,4 1	Ambiante	In- Sb	-Etude de la cinétique de revenu -Influence de la température sur le nombre de défauts
Bemski G. Szymanski B. Wright K.	9	1963	0,5 6	Ambiante	Si	-Observation d'un nouveau type de centre dû à l'irradiation
Brown R.R.	13	1964	2 5	Ambiante	Si	-
Becker J.F. Corelli J.C.	10	1965	40 60	Ambiante	Ge	-Propriétés infra-rouges du germanium irradié et recuit
Cheng L.J. Corelli J.C.	19	1965	45	Azote liquide	Si	-Rôle des impuretés oxygène dans le revenu -Comparaison des résultats des auteurs avec ceux donnés dans la littérature pour des électrons de 1 à 4 MeV.
Haddad L.N. Banbury P.C. Grimshaw J.A.	38	1965	0,3 2	Ambiante	Si	-Influence de l'énergie sur le nombre de défauts et sur l'anisotropie de production -Détermination de E_d.
Carter J.R.	16	1966	0,6 35	Ambiante	Si	-Création de défauts d'énergies différentes en fonction de l'énergie des électrons

Haddad I.N. Banbury P.C.	38	1966	0,3 2	Ambiante	Si	-Etude de la variation de l'anisotropie de production des défauts en fonction de l'énergie des électrons
Cheng L.J. Corelli J.C. Corbett J.W. Watkins G.D.	19	1966	45	Ambiante	Si	-Influence des lacunes doubles sur les spectres I.R. - Apparition d'un déchroïsme différent - Comparaison avec l'irradiation par des neutrons
Corelli J.C. Frederickson Westhead J.W.	23	1966	48	Azote liquide		-Etude des défauts transitoires -Défauts créés par ionisation
Matsuura K. Itoh N. Suika T.	56	1967	0,1 1	N_2 liquide	Cd-Te	-Etude de la résistivité du Cd-Te en fonction de l'énergie -Apparition de deux effets
Iaworowski A. Merski K. Rzewuski H. Werner Z.	46	1967	1	N_2 liquide	Ge	-Existence de deux stades de recuit à 100°K et 135°K (recuit "de contact" et recuit "de masse")
Thomsnen K.	83	1968	0,23 1	N_2 liquide	Ga-Sb	-Nature des quatre stades de guérison - rôle de l'orientation
Stevens P.R.C.	82	1968	0,25 0,4	théorique	Si	-Calcul du nombre de défauts en fonction de l'épaisseur
Kalma A.H. Corelli J.C.	48	1968	1,5 50	Ambiante	Si	-Etude des bilacunes par la photoconductivité - comparaison avec les études par les infrarouge et la R.P.E.
Chen Y. Mc Kay J.W.	18	1968		N_2 liquide	Ge	-Endommagement pour des énergies inférieures à E_d - deux processus sont proposés

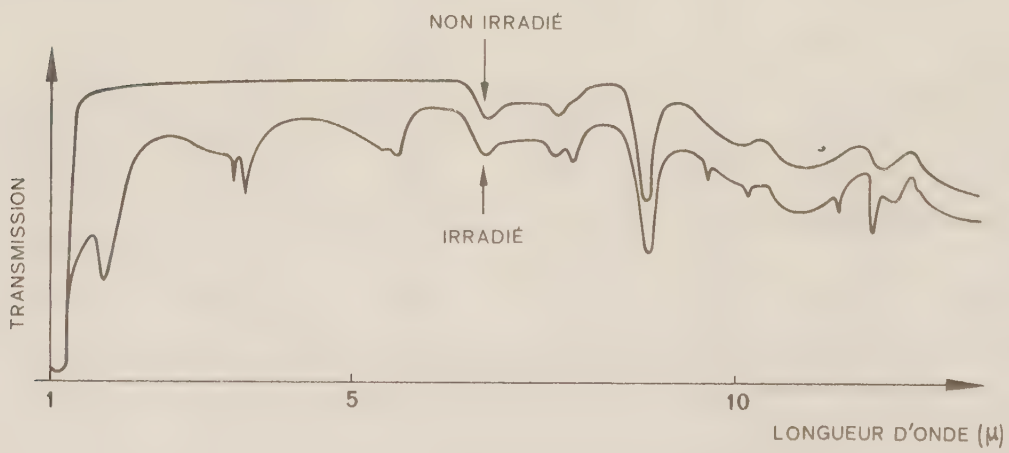
- TABLEAU 4 - Etude de divers semi-conducteurs irradiés.

représenté, sur la figure 17, le spectre d'absorption du silicium irradié et non irradié.



- Figure 16 -

D'autre part, pour mettre en relief les effets du bombardement, certains chercheurs ont exploité la présence d'un dichroïsme artificiel, dont la valeur dépend de l'irradiation (20).



- Figure 17 -

c - autres types de mesures (voir tableau 5) -

La présence de défauts au sein du cristal ne perturbe pas seulement les propriétés électriques d'un corps. La plupart de ses caractéristiques en subissent l'influence et leur contrôle fournit, par conséquent, un moyen d'étudier le problème du bombardement électronique.

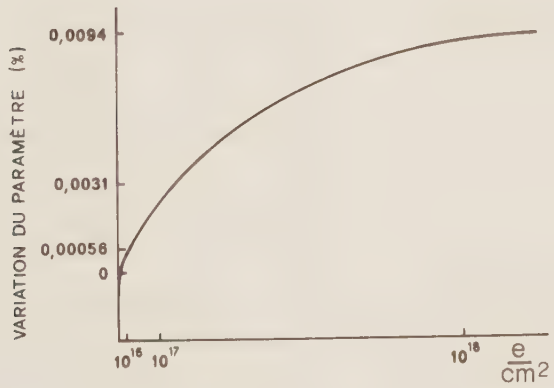
Nous citons trois types de mesures qui se fondent sur les modifications cristallographiques, mécaniques et magnétiques des substances irradiées.

- Méthodes cristallographiques -

Les défauts engendrés par l'irradiation sont répartis entre les couches atomiques du cristal et, par suite, modifient localement l'espace inter-réticulaire. Si ces défauts sont en nombre suffisant, il est possible de mettre en évidence une variation des paramètres cristallins en ayant recours à des méthodes cristallographiques très précises, basées sur la diffraction des rayons X.

Citons les travaux de Walker (91) portant sur du BeO irradié à la température ambiante par des électrons de 1,2 MeV. Les changements de paramètres, déterminés au moyen des rayons X, s'accompagnent d'une étude sur la variation de la densité du BeO irradié. L'auteur montre, d'une part, que les défauts sont mobiles à la température ambiante et, d'autre part, que les effets d'une irradiation neutronique préalable sont annihilés par un bombardement électronique.

Hanneman, Ogilvie et Modrzejewski utilisent une méthode particulière faisant appel à la diffraction par le cristal irradié d'un faisceau divergent de rayons X (40). Ces auteurs étudient le diagramme de Kossel donné par un monocristal de nickel bombardé à la température de l'azote liquide par des électrons de 3 MeV ; ils déterminent ainsi les variations des paramètres cristallins en fonction du flux d'électrons (voir figure 18). Notons que la précision de ces mesures atteint 10^{-5} Angström.



- Figure 18 -

Noms	Référence	Année	Energie (MeV)	Température	Corps	Observations
Hanneman R.E. Ogilvie R.E. Modrzejewski	40	1962	3	Azote	Ni	-Variations des paramètres cristallins en fonction du flux d'électrons
Sosin A.	79	1962	1,25	Azote	Cu	-Les dislocations présentes dans le corps sont ancrées par les défauts ponctuels -Le recuit rend leur mobilité aux dislocations
Ono K.	64	1964	1	Azote	Al	-Propriétés mécaniques -Influence de l'orientation
Walker D.G.	91	1964	1,2	Ambiante	BeO	-Les défauts sont mobiles à la température ambiante -Les défauts dus à une irradiation neutronique préalable sont annihilés par les électrons
Herman H. Kauffman J.W. Fine M.E.	41	1965	1,5	Azote	Al-Cu	-Etude de l'influence des lacunes dans la formation des zones de Guinier-Preston -Rôle des lacunes restantes
Gordon D.I. Sery R.S.	37	1967	0,5 2	Ambiante	Super malloy	-Relation entre le nombre de défauts et les changements des propriétés magnétiques -Existence d'une saturation pour des électrons de 1 MeV
Sigmund P. Scheidler G.P. Roth G.	76	1967	3	Azote	Cu	-Observation du microscope électronique - comparaison avec l'irradiation neutronique

Keefer D. Vitt R.	49	1967	1	Azote	Cu	-Etude du frottement intérieur -Existence de deux pics (140°K et 240°K)
Ono K. Meshii M.	63	1967	1	He	Al	-Etude des propriétés mécaniques - influence de l'orientation - influence de la dose

- TABLEAU 5 -

Autres types de mesures concernant des échantillons irradiés

- Méthodes mécaniques -

Il s'agit ici de déterminer le module d'élasticité d'un corps et d'étudier ses variations à la suite d'une irradiation.

Sosin a mis en évidence l'effet des défauts ponctuels sur l'ancrage des dislocations déjà présentes dans l'échantillon (79). De la même manière, en effectuant en plus, des mesures de résistivité, Herman, Kaufmann et Fine ont signalé l'influence des défauts sur la formation des zones de Guinier-Preston (41).

- Méthodes magnétiques -

Gordon et Sery ont étudié les modifications apportées aux propriétés magnétiques d'un corps, le Supermalloy, par le bombardement d'électrons de différentes énergies (37).

d - microscopie électronique (voir tableau 6) -

L'utilisation du microscope électronique est une méthode originale dont la principale caractéristique est de faire jouer simultanément plusieurs rôles aux électrons incidents. Ces électrons, après avoir traversé la cible et, éventuellement, créé des défauts, sont focalisés par un ensemble de lentilles magnétiques pour former sur un écran l'image agrandie de cette cible-objet.

Les dimensions des défauts ponctuels sont trop faibles pour qu'on puisse les observer au microscope électronique : nous ne pourrons obtenir que des images d'amas de lacunes ou d'interstitiels. L'impossibilité d'observation directe des paires de Frenkel diminue l'intérêt des expériences effectuées sous très basse température : ceci explique pourquoi la plupart des auteurs n'ont pas cherché à refroidir les échantillons.

Les boucles de dislocation, telles que nous les avons décrites dans ce chapitre, ont attiré l'attention des chercheurs ; nous savons qu'elles sont produites par le rassemblement des défauts ponctuels engendrés par le bombardement. Ce rassemblement est favorisé dans certains cas par l'échauffement de la préparation dû au faisceau électronique lui-même. Ainsi, les électrons peuvent jouer un rôle supplémentaire, qui est d'assurer le traitement thermique de la cible.

Il faut noter que l'élévation de température de l'échantillon causée par le passage du faisceau ne prend des proportions notables que dans le cas d'objets isolants tels que la glucine, le quartz .. ; en effet, la quantité de chaleur cédée par les électrons ne peut pas alors s'écouler rapidement vers le porte-objet. Il est par contre permis de supposer avec Pashley et Presland que la température de l'échantillon reste constante quand il s'agit d'un métal tel que l'or.

- Le microscope électronique 100 kV -

Les microscopes électroniques commerciaux fonctionnent sous des tensions d'accélération ne dépassant généralement pas 100 kilovolts. Les électrons du faisceau incident ont alors une énergie trop faible pour créer des défauts dans un grand nombre de corps. Seuls des éléments légers, tels que le béryllium, sont susceptibles d'être modifiés par le choc élastique de ces électrons.

Certains phénomènes complémentaires, tels que le transfert indirect d'énergie ou, surtout, l'ionisation multiple, rendent possible la création de défauts dans les corps plus lourds. C'est ainsi que nous expliquerons dans le chapitre II le déplacement des ions oxygène du BeO par l'effet Varley.

De plus, si l'énergie nécessaire pour déloger un atome de son site normal dans le réseau cristallin est assez élevée, de l'ordre de 25 eV, il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit de déplacer un atome déjà mis en position interstitielle. Nelson (59) fait remarquer que si l'on observe au microscope électronique une préparation riche en interstitiels (après irradiation neutronique, par exemple) les électrons du faisceau peuvent céder à ces atomes une énergie suffisante pour provoquer leur migration, même si leur masse est élevée. Le faisceau agit ainsi à la manière d'un recuit.

- Le microscope électronique à très haute tension -

La construction de microscopes électroniques fonctionnant sous très haute tension, de l'ordre de un million de volts ou plus, apporte un élément expérimental nouveau. Ce type d'appareil fournit un faisceau d'électrons monocinétiques dont les caractéristiques (ouverture angulaire, direction par rapport aux axes cristallographiques de la cible, flux etc ...) peuvent être déterminées avec une grande précision.

Noms	Référence	Année	Energie (MeV)	Température	Corps	Observations
Basset G.A. Forty A.J. Tubbs M.R.	7	1962	0,1	Ambiante	Halogénures alcalins	-Création d'un grand nombre de boucles, puis de cavités Centres F
Wilks R.S. Clarke F.J.P.	94	1963	0,1	Ambiante	BeO	-Comparaison avec irradiation neutronique - création de boucles - influence de l'ionisation multiple
Wilks R.S. Clarke F.J.P.	95	1964	0,1	Ambiante	BeO	
Nelson R.S.	59	1964	0,1			-Influence des électrons du faisceau d'un microscope électronique sur la mobilité des interstitiels
Bisson A.A.	11	1965	0,1	Ambiante	BeO	-Comparaison avec l'irradiation neutronique - création de boucles - volatilisation
Mc Laren A.C. Phakey P.P.	57	1965	0,1	Ambiante	Améthyste Citrine	-Création de points noirs puis de boucles, enfin passage à l'état amorphe - échauffement de quelques centaines de °C - -Les défauts se regroupent autour des impuretés
Cowley J.M.	28	1966	0,1	Ambiante	BeO	-Les électrons modifient l'aspect d'un échantillon pré-irradié par des neutrons - -Volatilisation avec transformation du BeO en βBeO.

Makin	53	1969	1	Ambiante	Cu	-Nucléation homogène des boucles -Zone dénudée près des surfaces -Influence du flux
Ipohorski M. Spring M.S.	45	1969	0,75	Ambiante	Cu	-Nucléation et croissance des boucles - obtention de grandes boucles (1 μ)
Makin	54	1970	0,6	Ambiante	Cu	-Influence de la canalisation des ondes de Bloch
Humphreys	44	1970	0,9	Ambiante	Cu	-Influence de la canalisation des ondes de Bloch
Bourret	12	1970	1,2	Ambiante	Fe Ni	-Etude de la nucléation des défauts

- TABLEAU 6 -

Observation d'échantillons irradiés en microscopie électronique

L'énergie des électrons est ici suffisante pour créer des défauts dans la plupart des corps solides. Il devient alors possible de compléter par l'observation directe les résultats obtenus par d'autres méthodes de mesure, telles que la résistivité ou l'effet Hall.

Nous étudierons dans le chapitre III les effets observables de l'irradiation dans les microscopes électroniques à très haute tension.

- CONCLUSION -

L'étude des effets du bombardement électronique sur les solides peut être abordée de manières différentes. Les méthodes les plus fréquemment utilisées font appel à la mesure des variations de la résistivité dans le cas de métaux tels que l'or ou le cuivre, ou de l'effet Hall pour les semi-conducteurs. Ces méthodes générales nécessitent parfois des techniques plus particulières qui exploitent les variations de certaines caractéristiques des corps irradiés : paramètres cristallins, propriétés mécaniques etc... Le procédé le plus récent est l'observation de l'échantillon irradié au moyen d'un microscope électronique. L'emploi de microscopes fonctionnant sous très haute tension permet de faire progresser l'étude de ces problèmes (voir chapitre III).

Les résultats obtenus à partir de ces différentes méthodes concernent la formation et l'évolution des défauts créés.

La formation des défauts ponctuels obtenus par irradiation à très basse température a été étudiée par de nombreux chercheurs. Ceux-ci ont déterminé soit l'influence du flux d'électrons sur le nombre de paires de Frenkel formées, soit l'énergie seuil de déplacement des atomes, ou bien l'influence de l'orientation du faisceau par rapport aux axes cristallographiques de la cible. En étudiant le revenu de l'objet irradié, certains auteurs ont pu observer l'évolution de ces défauts et indiquer les différentes étapes de leur guérison.

La microscopie électronique par transmission permet la vision directe du rassemblement de certains défauts ; elle rend possible la connaissance exacte de la forme et de la disposition de ces amas de défauts au sein du cristal.

Les résultats obtenus par ce processus bien que fragmentaires, justifient une étude plus approfondie. Nous nous sommes efforcés d'apporter une contribution personnelle à la connaissance de l'effet des rayonnements sur les solides, au moyen de la microscopie électronique.

=-=-=-=-=

- CHAPITRE II -

IRRADIATION DANS UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A 100 kV

CAS DE L'OXYDE DE BERYLLIUM

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) Préparation des échantillons
2) Les microscopes utilisés
3) Mesures du flux
   - a - cas du microscope OPL
   - b - cas du microscope 300 kV
4) Processus expérimentaux

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Boucles de dislocation
2) Volatilisation

III - EXISTENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE INTERNE

1) L'émission secondaire
   - a - calcul du coefficient d'émission secondaire vraie
   - b - vérification expérimentale
   - c - l'émission secondaire des corps mauvais conducteurs
2) Le champ électrique interne
   - a - existence d'un champ électrique interne
   - b - conséquence de l'existence du champ électrique interne

IV - FORMATION DES DEFAUTS PONCTUELS

1) Interaction élastique
   - a - chocs primaires
   - b - chocs secondaires

2) Interaction électronique, effet Varley

a - influence du champ électrique interne

b - existence des ions interstitiels O^{--}

c - interprétation des résultats expérimentaux

V - EVOLUTION DES DEFAUTS

1) Migration des défauts ponctuels

a - action du champ électrique interne

b - action des défauts de structure du réseau

2) Formation et évolution des amas d'interstitiels

a - formation des amas

b - évolution des amas

VI - VOLATILISATION

CONCLUSION

=-=-=-=-=-=

CHAPITRE II : IRRADIATION DANS UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A 100 kV CAS DE L'OXYDE DE BERYLLIUM

La plupart des microscopes électroniques commerciaux fonctionnent sous une tension d'accélération de 100 kV. Examinons tout d'abord, à la lumière de ce que nous avons vu au premier chapitre, les deux possibilités de déplacement d'atomes par des électrons d'énergie 100 keV

- Choc élastique - L'énergie maximale transmise T_m à un atome de la cible est faible (voir figure 4) ; T_m ne dépasse 25 eV que pour des corps dont la masse atomique est inférieure à 10 UMA.
- Choc ionisant - L'interaction électronique, et, par suite l'effet Varley dans le cas des cristaux ioniques, joue un rôle beaucoup plus important ; dans la figure 1, on constate en effet que la perte d'énergie par choc électronique est prépondérante à 100 kV.

Le rôle prédominant du second type de chocs nous a conduit à choisir pour cible un corps au caractère ionique fortement marqué en tenant compte des considérations suivantes. Les défauts les plus couramment observés au microscope électronique sont les boucles de dislocation qui limitent les rassemblements plans de défauts ponctuels. Or, dans un cristal ionique, de tels rassemblements groupent des ions de signe contraires : leur formation nécessite par conséquent la présence de défauts de Frenkel cation et anion.

Comme les anions doivent être déplacés de leur site par effet Varley et non par choc élastique, la masse de l'anion doit donc être supérieure à 10 UMA. Par contre, les cations interstitiels ne peuvent être obtenus que par choc élastique ; aussi la masse du cation doit être inférieure à 10 UMA.

Nous avons choisi l'oxyde de béryllium BeO qui possède les propriétés souhaitées.

Nous observons dans le microscope l'action du faisceau d'électrons sur l'échantillon de BeO ; il peut y avoir soit volatilisation des atomes de la surface, soit formation de boucles de dislocation.

Avant d'étudier successivement ces deux phénomènes, nous allons indiquer les techniques expérimentales utilisées ; nous montrerons également l'existence d'un champ électrique au sein du cristal, champ qui résulte de l'irradiation (25).

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES -

1) Préparation des échantillons

L'oxyde de béryllium cristallise dans le système hexagonal, du type Wurtzite ; il présente une structure feuilletée fortement anisotrope. Ses paramètres sont :

$a = 2{,}698$ Å ; $c = 4{,}378$ Å - $M_{Be} = 14{,}96.10^{-27}$kg ; $M_o = 26{,}56.10^{-27}$kg

On prélève les échantillons sur des barreaux d'oxyde de béryllium fritté sous charge, dont la densité est égale ou légèrement supérieure à 2,8 (la densité théorique du BeO est de 3,008). Les impuretés contenues dans les éprouvettes sont principalement du carbone, de la chaux ou de la magnésie (11).

Pour obtenir des cristaux observables par transmission en microscopie électronique, nous broyons le BeO dans un mortier en agate . Le broyage est effectué dans du xylène pour éviter les risques de pollution de l'air par les poussières, très toxiques, du BeO. Nous déposons ensuite une goutte de xylène contenant les fragments de BeO en suspension sur une grille de cuivre recouverte d'une pellicule de parlodion carboné par évaporation sous vide.

Nous obtenons ainsi des monocristaux dont le volume est de l'ordre de quelques microns cubes. Signalons que cette méthode de broyage n'introduit que peu de défauts (dislocations) dans ces monocristaux.

Les faces naturelles de clivage sont les plans $\{1000\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et, très rarement, (0001), de sorte que le plan de base du cristal est généralement parallèle à la direction du faisceau. Pour effectuer certaines de nos expériences, nous avons été amenés à incliner fortement l'objet par rapport au faisceau incident. Comme la platine porte-objet du microscope ne le permet pas nous avons fixé cet objet sur un embout biseauté à 45°.

2) Les microscopes utilisés

Nous utilisons principalement un microscope électronique commercial OPL dont la tension d'accélération V est maintenue à 100 kilovolts. Cet appareil est muni d'une platine porte-objet inclinable permettant de faire varier l'angle d'incidence des électrons d'une vingtaine de degrés. Par contre, certaines parties de cette étude et notamment celles concernant l'émission électronique secondaire ont été réalisées au moyen d'un microscope électronique construit au laboratoire et dont la tension d'accélération V peut atteindre 300 kV. Ici aussi, nous maintenons V à 100 kV.

Ce microscope 300 kV présente l'avantage de posséder une platine porte-objet isolée thermiquement et électriquement du reste de l'appareil. Cette disposition permet, soit de refroidir l'objet, propriété dont nous verrons l'utilité dans le chapitre suivant, soit de relier cet objet à la masse par l'intermédiaire d'un ampèremètre ; ce montage donne des renseignements sur la valeur des courants électriques mis en jeu au cours de l'observation.

3) Mesure du flux

- a - cas du microscope OPL -

Nous mesurons le flux du faisceau électronique au moyen d'une cage de Faraday placée dans la chambre d'observation du microscope. Nous déterminons le courant d'électrons collectés par la cage, laquelle est reliée à la masse par l'intermédiaire d'une résistance R, en mesurant la différence de potentiel V existant aux bornes de R. Nous utilisons pour cette mesure un millivoltmètre à condensateur vibrant (74).

Le flux d'irradiation Φ est proportionnel à V :

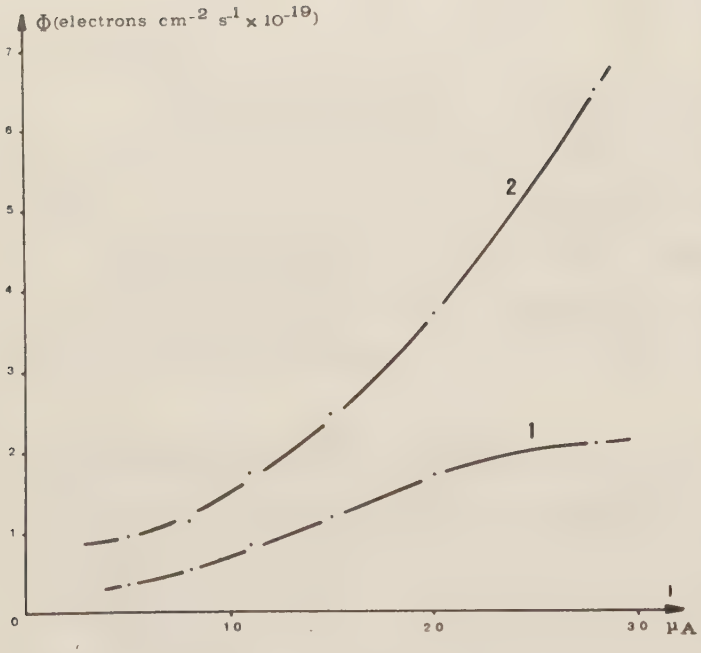
$$\Phi = \frac{G^2 V}{\pi r^2 e R}$$

où G est le grandissement utilisé, r le rayon de l'orifice de la cage et e la charge de l'électron.

Pour G = 15 000, r = 0,3 cm et $R = 10^8\ \Omega$, nous avons :

$$\Phi = 5.10^{19}\ V$$

où V est exprimé en volts et Φ en électrons.cm^{-2}.s^{-1}.



- Figure 19 -

Nous déterminons Φ pour différents débits de la haute tension lorsque l'appareil fonctionne en double condenseur et à grandissement constant ; nous focalisons le faisceau d'électrons au niveau de la préparation.

Nous présentons les résultats de deux séries de mesures sur la figure 19 ; la courbe 1 est obtenue avec un diaphragme de diamètre 350 μ dans le condenseur, la courbe 2 sans diaphragme. Nous remarquons les dispositions relatives des courbes 1 et 2 qui soulignent la variation de l'angle d'ouverture du faisceau lorsque l'intensité débitée par la haute tension croît.*

b - cas du microscope 300 kV -

La mesure du flux d'électrons peut être faite par la même méthode que ci-dessus. Toutefois, nous avons préféré utiliser un montage plus simple qui donne néanmoins une estimation correcte de la valeur du flux.

Nous relions la platine porte-objet à la masse du microscope par l'intermédiaire d'un milliampèremètre électronique. L'objet est tout d'abord une grille de pas connu, qui sert à déterminer l'étendue S de la surface éclairée par le condenseur. Ensuite, sans rien changer à l'excitation du condenseur ni à la polarisation du wehnelt, nous remplaçons cette grille par une pastille de cuivre suffisamment épaisse pour arrêter la totalité des électrons incidents. Soit I l'intensité indiquée alors par le milliampèremètre.

Si r est le coefficient d'émission secondaire total du cuivre (pour des électrons d'énergie 100 keV, r = 0,3 (88), la valeur approchée du flux d'électrons est donné par :

$$\Phi = \frac{I}{(1 - r)S\,e}$$

*Pour faire varier le début de la haute tension, on agit sur la polarisation du wehnelt.

Signalons que ce microscope est muni d'un dispositif permettant d'agir par télécommande sur la polarisation du wehnelt. Ainsi le réglage du flux est grandement facilité.

4) Processus expérimental

a - choix du cristal à irradier -

Au cours de l'exploration de la préparation qui conduit au choix du cristal à étudier, l'objet subit une "pré-irradiation". L'introduction du diaphragme dans le condenseur (dont l'excitation est convenablement choisie) permet d'éviter la volatilisation des gros cristaux et de maintenir le flux à une valeur inférieure à 10^{19} électrons.$cm^{-2}.s^{-1}$. Nous verrons par la suite les raisons qui nous ont poussé à choisir cette limite supérieure du flux.

b - irradiation -

Pendant l'observation du cristal choisi, le faisceau d'électrons incidents n'est plus diaphragmé ; nous le focalisons sur l'objet. Ainsi, à partir de la courbe 2 de la figure 19, nous pouvons déterminer la valeur du flux ; il suffit de mesurer le temps d'exposition sous le faisceau pour connaître la dose d'irradiation.

Nous choisissons toujours des valeurs du flux Φ comprises entre 10^{19} et 5.10^{19} électrons.$cm^{-2}.s^{-1}$, limites que nous justifions plus tard.

c - observation -

Les différentes opérations de mise au point et de recherche du meilleur contraste pour l'observation photographique font subir au cristal une "post-irradiation". Comme au cours de la "pré-irradiation", nous maintenons le flux à une valeur inférieure à 10^{19} électrons.$cm^{-2}.s^{-1}$.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Nous avons constaté que l'action du faisceau d'un microscope électronique sur cristal de BeO se manifeste sous deux formes distinctes : apparition de boucles de dislocation ou altération de la surface par le processus de volatilisation.

1) Boucles de dislocation

Les clichés présentés sur les planches I, II et III permettent de faire les constatations suivantes sur la forme et la répartition des boucles :

- Ces défauts sont situés dans des plans parallèles entre eux et perpendiculaires au plan d'observation. Leur diamètre peut atteindre 1000 Å (cliché II - a).

- Pour une épaisseur du cristal inférieure à une valeur limite, il n'y a pas formation de défauts (cliché II - b). Au-delà de cette limite, des boucles apparaissent mais leur nombre par unité de surface observée reste pratiquement constant. Ces observations, dont nous verrons plus loin l'importance, peuvent être également faites pour les clichés II - c et d, III - c et d.

- Les boucles de dislocation se forment dans la région de l'objet qui n'est pas sujette à la volatilisation (clichés I - b, c et d). Cette remarque est générale : en effet, nous avons toujours observé au cours de nos expériences que la formation des boucles et la volatilisation n'ont pas lieu simultanément sur une même plage de l'objet.

- La répartition des boucles dans le cristal varie au cours de l'irradiation. Au début du bombardement, cette répartition est aléatoire (voir clichés III - a et c). Si l'on prolonge le bombardement, ou bien les boucles se disposent suivant des rangées approximativement parallèles aux plans de base, ou bien ces défauts se déplacent très peu au cours de leur croissance et leur répartition dans le cristal est aussi régulière qu'au début de l'irradiation (cliché III - d).

- Au fur et à mesure que se poursuit le bombardement, le diamètre des boucles augmente jusquà une valeur limite ; une irradiation supplémentaire entraîne la volatilisation de la surface du cristal (voir photographie III - d).

- Si le cristal est isolé sur le support de carbone, les boucles se disposent en rangées et le temps nécessaire pour qu'elles atteignent leur diamètre maximum est très court, de l'ordre d'une minute (clichés III - a et b).

- Si le cristal est au contact d'un barreau de la grille support, les défauts sont répartis régulièrement et leur diamètre atteint la valeur limite au bout d'une dizaine de minutes (clichés III - c et d).

2) Volatilisation

Ce phénomène, le plus fréquemment observé, est d'autant plus efficace que l'épaisseur de l'échantillon est grande. Ici aussi intervient la position du cristal sur la grille porte - objet : un cristal qui n'est pas en contact direct avec un barreau de la grille se volatilise plus facilement.

C'est l'existence des marches de clivage qui permet en général au mécanisme de volatilisation de débuter. On peut le constater sur la photographie I c où les zones de volatilisation sont nettement prédéterminées par la présence de ces marches (photographie I a). Par contre, la plage centrale, exempte de gradins, est restée pratiquement intacte : c'est pourquoi nous y observons des boucles de dislocation.

Le cliché IV b montre le cas, très rare, d'une lame de BeO dont la surface libre est pratiquement parallèle au plan de base. La volatilisation s'est amorcée en certains endroits et a creusé dans le cristal des trous prismatiques où l'on reconnaît la structure hexagonale du BeO.

La surface d'un cristal ne possédant pas de marches de clivage parallèle au plan 0001 est très peu sujette à la volatilisation. Toutefois, une irradiation poussée peut creuser de petites cavités à partir desquelles le processus de volatilisation commence. On peut voir sur le cliché II a les différents stades de cette évolution : des trous viennent d'être formés en surface, d'autres ont déjà donné naissance à de fins sillons perpendiculaires au plan des boucles.

Bien que très lent, ce phénomène finit par prendre une ampleur considérable. Son action, associée à celle de la contamination, impose une limite à la durée de l'observation de l'évolution des boucles.

2) Recristallisation

La matière arrachée à la surface du BeO se dépose sur le support de carbone, où l'on voit croître des microcristaux présentant le plus souvent la forme de plaquettes (cliché IV c). Dans certains cas, plus exceptionnels, la recristallisation du BeO sur le support fait apparaître le faciés hexagonal des plans (0001).

Le diagramme de diffraction de ces cristallites se superpose au diagramme de l'échantillon observé. Sur le diagramme (IV d) on voit nettement la présence d'anneaux dus à ces plaquettes de BeO. On note sur ce même diagramme un allongement des points selon la direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, dû à la présence de facettes prismatiques laissées par la volatilisation.

PLANCHE II — Cristaux d'oxyde de béryllium irradiés par des électrons d'énergie 100 keV.

a) le diamètre des boucles peut atteindre 1 000 Å

b) les boucles n'apparaissent que si l'épaisseur de l'échantillon dépasse une valeur limite

c) la formation des boucles a précédé la volatilisation de la surface

d) la direction du faisceau incident n'est pas parallèle au plan de base

PLANCHE III — a et b) cristal de BeO isolé sur un support de carbone. Les boucles se déplacent pour se disposer en rangée.

c et d) cristal au contact d'un barreau de la grille porte-objet. Les boucles ne se déplacent pas.

PLANCHE IV — Volatilisation de l'oxyde de béryllium irradié par des électrons d'énergie 100 keV.

a et b) cristaux partiellement volatilisés

c) plaquettes de recristallisation

d) diagramme de diffraction d'un cristal partiellement volatilisé. On remarque la présence d'anneaux dûs aux plaquettes de recristallisation.

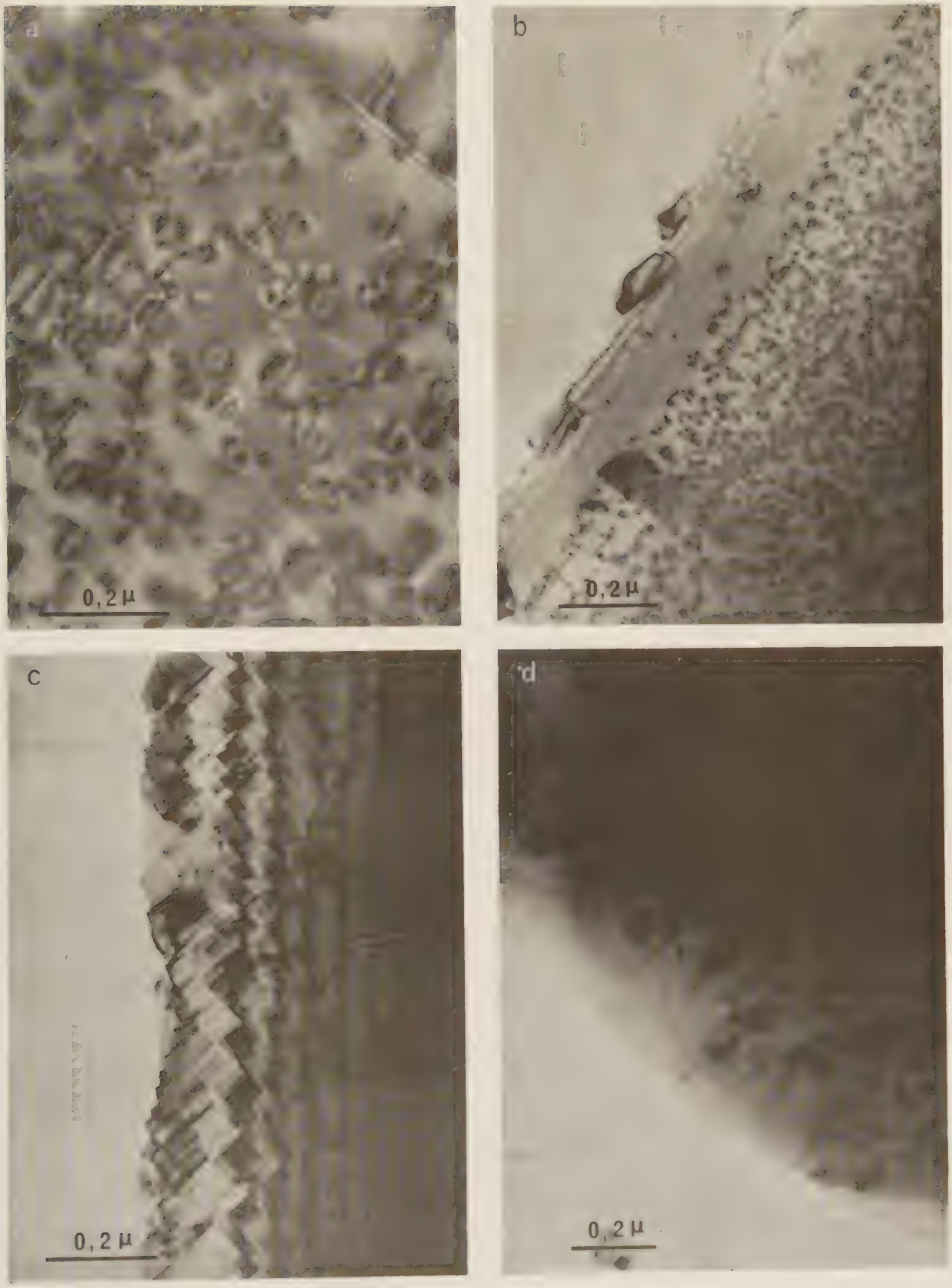


PLANCHE II

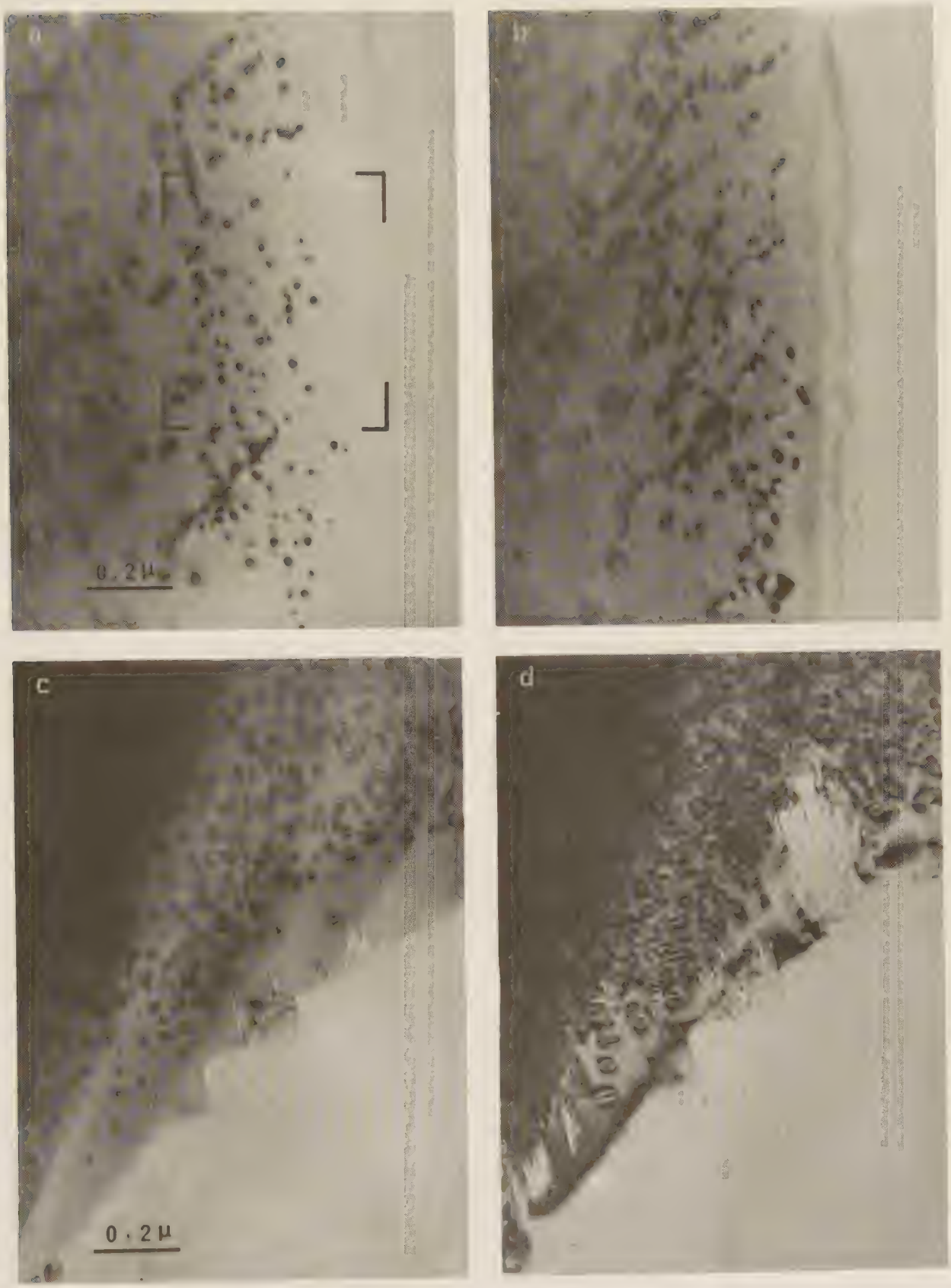


PLANCHE III

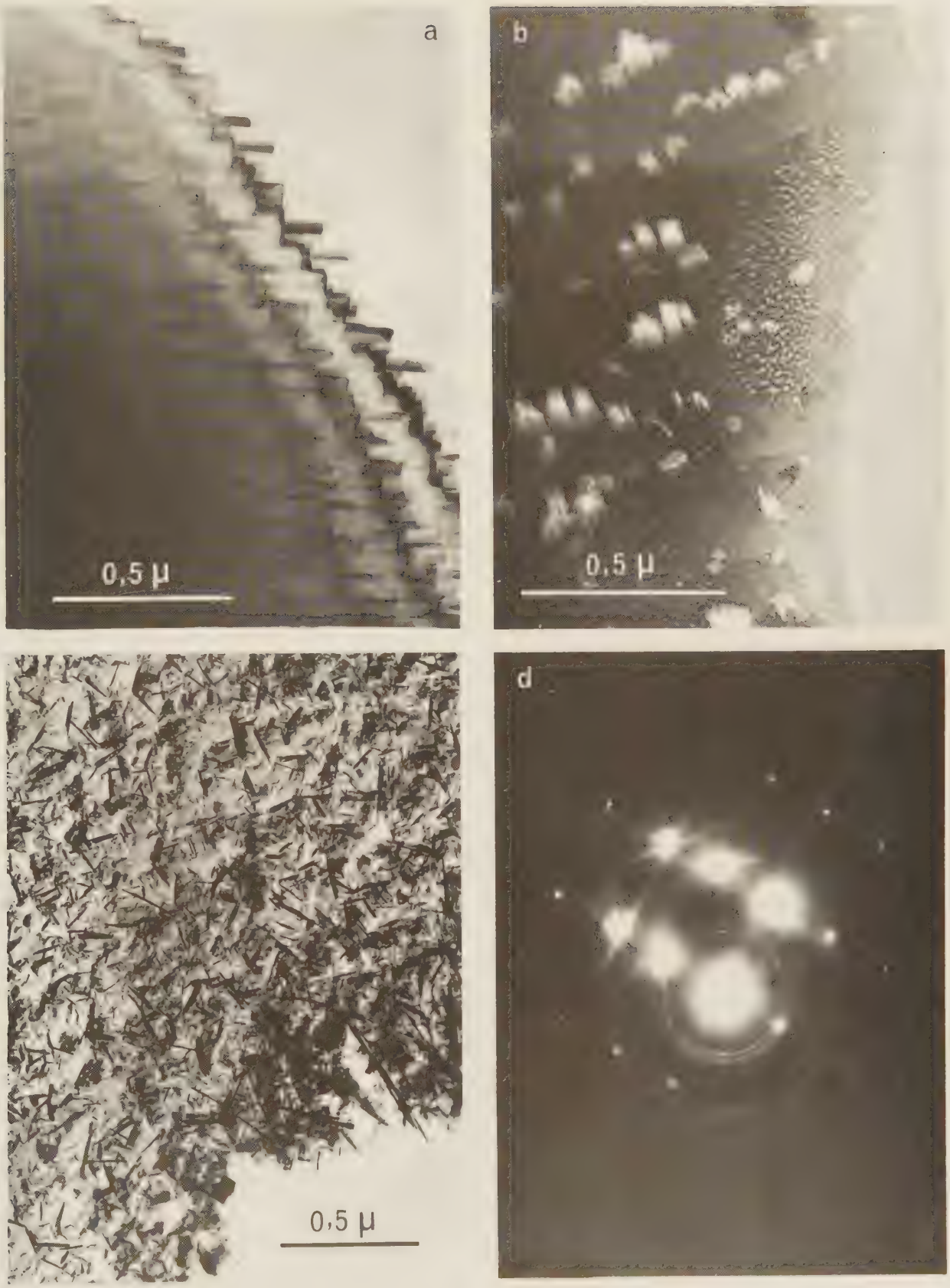


PLANCHE IV

Pour interpréter les différentes formes d'évolution d'un cristal d'oxyde de béryllium irradié, la théorie rappelée dans le premier chapitre est bien souvant insuffisante : on doit tenir compte à la fois des propriétés du BeO et des conditions expérimentales. Ainsi, nous avons été conduit à postuler l'existence, à l'intérieur du cristal, d'un champ électrique lié au phénomène d'émission électronique secondaire.

III - EXISTENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE INTERNE

1) L'émission secondaire

Le cristal de BeO bombardé par le faisceau d'un microscope électronique émet un courant secondaire ; ce courant est constitué par des électrons arrachés aux couches atomiques (électrons secondaires vrais) et par des électrons primaires rétrodiffusés.

Soit r le nombre d'électrons secondaires correspondant à un électron du faisceau incident ; appelons σ la partie de r imputable aux secondaires vrais et δ celle due à la rétrodiffusion :

$$r = \sigma + \delta \ .$$

La valeur de σ , obtenue à partir des résultats cités par divers auteurs, nous permet d'évaluer l'importance du phénomène d'émission secondaire dans nos conditions expérimentales.

a - calcul du coefficient d'émission secondaire vraie σ -

Lorsque l'énergie des électrons incidents est de l'ordre de 2 000 eV, Bruinning (15) donne $r = 3,4$. Calculons δ pour l'échantillon de BeO. Les coefficients de rétrodiffusion δ_1 et δ_2 du béryllium et de l'oxygène sont respectivement :

$$\delta_1 = 0,04 \quad \text{et} \quad \delta_2 = 0,16 \ .$$

On en déduit, en appelant A_1 la masse atomique du béryllium et A_2 celle de l'oxygène (88)

$$\delta_{BeO} = \frac{A_1 \delta_1}{A_1 + A_2} + \frac{A_2 \delta_2}{A_1 + A_2}$$

soit, avec $A_1 = 9$ et $A_2 = 16$:

$$\delta_{BeO} = 0,12$$

d'où :

$$\sigma = r - \delta = 3,28$$

$$\sigma = 3,3$$

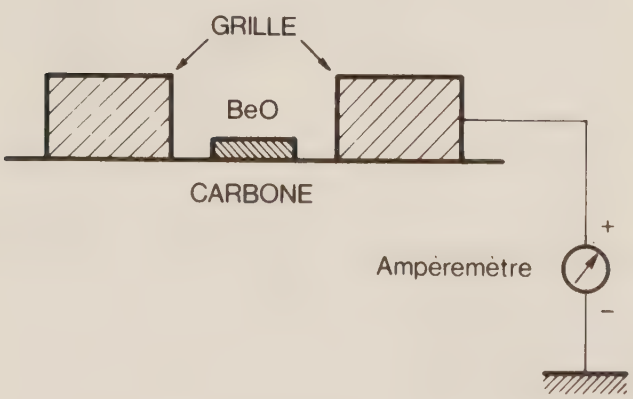
Dans notre cas, pour des électrons accélérés par une tension de 100 kilovolts, le coefficient σ est plus faible. Calculons σ en supposant que sa variation est identique à celle d'un corps mieux connu tel que le carbone : σ est alors divisé par 4, 5 (15). Pour le BeO, nous obtenons :

$$\sigma = \frac{3,3}{4,5} = 0,7 .$$

L'oxyde de béryllium, comme la plupart des oxydes d'alcalino-terreux, a donc un coefficient d'émission secondaire important ; nous allons montrer expérimentalement que cette valeur de σ est acceptable.

b - vérification expérimentale -

Nous plaçons le cristal de BeO sur une pellicule de carbone ; cette pellicule est déposée sur une grille de cuivre, de pas 200 μ , qui est insérée dans la platine porte-objet du microscope 300 kV. Le porte-objet est relié à la masse à travers un ampèremètre électronique (voir la figure 20).



Désignons par I_1, I_2 et I_3 les valeurs du courant enregistré par l'appareil de mesure lorsque nous plaçons successivement sous le faisceau incident un barreau de grille (I_1), le cristal de BeO (I_2) et le support de carbone (I_3). Sur la plage de l'objet éclairé, la section du faisceau est de l'ordre de 6 000 μ^2.

- Figure 20 -

On trouve :

I_1 = - 450 picoampères (surface éclairée 6 000 μ^2)
I_2 = + 20 picoampères (surface éclairée 100 μ^2)
I_3 = + 10 picoampères (surface éclairée 6 000 μ^2)

Dans le cas où seul un barreau de la grille est sous le faisceau :

$$I_p = \frac{I_1}{1 - r}$$

où I_p désigne l'intensité du courant d'électrons primaires et r le coefficient total d'émission secondaire du cuivre (r = 0,3) (88) ; d'où I_p = 642 picoampères.

Lorsque le cristal est éclairé, le nombre d'électrons primaires absorbés par celui-ci est négligeable ; le courant I_2 est la somme des courants d'électrons secondaires émis, d'une part, par le cristal (I_s) et, d'autre part, par la partie éclairée du support (I_3) ; d'où :

$$I_s = I_2 - I_3 = 10 \text{ picoampères .}$$

Par suite, en rapportant les valeurs du courant à l'unité de surface, nous pouvons écrire le coefficient d'émission secondaire σ du BeO sous la forme :

$$\sigma = \frac{I_s}{I_p} \quad \frac{6\,000}{100}$$

soit :

$$\sigma = 0,9$$

Cette valeur de σ est supérieure à celle donnée par le calcul (σ = 0,7). Tout d'abord, nous allons donner une justification de la grande valeur de σ dans le cas d'un mauvais conducteur tel que le BeO. Par la suite, nous expliquerons la différence entre les valeurs du coefficient σ déterminé par le calcul ou trouvées expérimentalement.

c - <u>l'émission secondaire dans le cas des corps mauvais conducteurs</u> -

Considérons un électron secondaire arraché à un atome de la cible et doté d'une énergie de quelques électrons-volts. Pour sortir du cristal, cet électron

doit franchir la barrière de potentiel due à la surface : cela n'est possible que s'il n'a pas dissipé une grande partie de son énergie par chocs à l'intérieur du cristal. Ceci nous entraîne à considérer le libre parcours moyen λ des électrons secondaires dans l'oxyde de béryllium.

A la température ambiante, la probabilité de choc électron-électron est la plus grande. Nous allons donner une estimation de λ en assimilant l'oxyde de béryllium à un semi-conducteur et en supposant que la masse effective de l'électron est égale à sa masse réelle (80).

Le libre temps moyen τ (temps qui sépare deux collisions) est donné par la relation :

$$\tau = \frac{m}{e} \mu$$

où m, e et μ sont respectivement la masse, la charge et la mobilité des électrons. En prenant $\mu = 3{,}5.10^3$ cm^2/V.sec., on trouve :

$$\tau = 2.10^{-12} \text{ seconde.}$$

La vitesse des électrons peut être prise égale à la vitesse thermique :

$$V_{th} = 1{,}168 \sqrt{\frac{T}{300}} \cdot 10^7$$

où V_{th} est exprimée en cm/s et T en degrés absolus.

A la température ambiante, on a :

$$V_{th} \# 10^7 \text{ cm/s.}$$

Enfin, la relation :

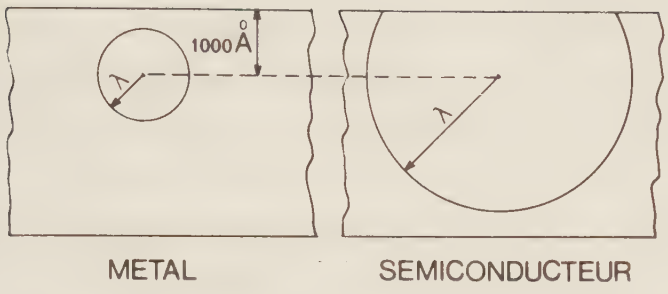
$$\lambda = V_{th} \cdot \tau$$

nous donne la valeur rapprochée de λ :

$$\lambda = 2.10^{-5} \text{ cm}$$

$$\lambda = 2\,000 \text{ Å}.$$

Cette valeur de λ est approximativement trois fois plus grande que celle du libre parcours moyen d'un électron libre dans un métal.



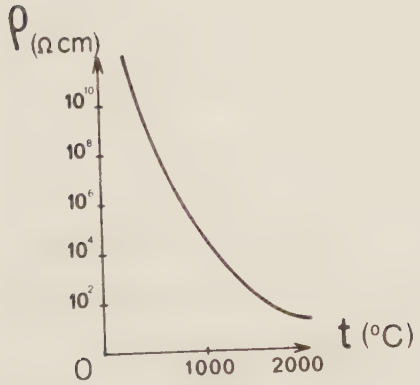
- Figure 21 -

Ainsi, des électrons secondaires émis dans les couches atomiques profondes, comprises entre 700 et 2 000 Å, peuvent quitter la cible dans le cas d'un semi-conducteur ; ils ne le peuvent pas s'il s'agit d'un métal (voir figure 21). Ces électrons secondaires sont donc plus nombreux dans le cas de l'oxyde de béryllium que pour un métal.

2) Le champ électrique interne

a - existence d'un champ électrique interne -

Les électrons secondaires qui quittent la surface libre de l'objet laissent sur celle-ci une densité superficielle de charges positives difficilement neutralisées par des électrons venant du support ; cela est dû à la très grande résistivité de l'oxyde de béryllium (voir sur la figure 22 la courbe représentative de la résistivité du BeO en fonction de la température).



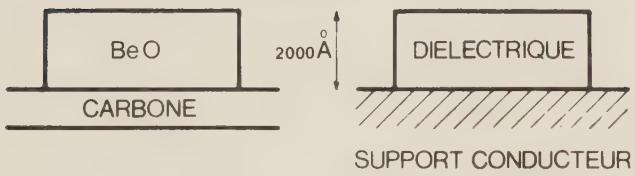
- Figure 22 -

Il se crée ainsi au sein du cristal une différence de potentiel entre sa surface libre et la surface en contact avec le support qui reste au potentiel de la terre.

Le champ électrique qui en résulte peut prendre une valeur très importante et atteindre la limite de claquage. Les expériences de Mahl sur l'oxyde de magnésium (15) ont conduit cet auteur à estimer ce champ à 10^8 V/m ; en admettant cette valeur pour le BeO, corps de propriétés voisines, nous trouvons que la différence de potentiel entre les faces du cristal que nous observons est de l'ordre de quelques dizaines de volts.

b - conséquence de l'existence du champ électrique interne -

L'ensemble objet-support que nous utilisons (voir le schéma de la figure 23a) est sensiblement analogue au dispositif que différents auteurs, et en particulier Malter (55) utilisent pour étudier l'émission de champ des couches minces (figure 23 b). Ce phénomène, qui porte le nom de son inventeur L. Malter, peut être résumé comme suit :



a - Figure 23 - b

Lorsque l'ensemble objet-support représenté sur la figure 23 b est bombardé par un faisceau d'électrons, il apparaît, ainsi que nous venons de le voir, une différence de potentiel entre les faces supérieure et inférieure de la lame diélectrique, d'épaisseur 2 000 Å, comprise entre dix et quarante volts (15).

Le champ électrique créé à l'intérieur du diélectrique arrache des électrons au support conducteur. Ces électrons sont accélérés vers la surface supérieure ; ils atteignent cette surface avec une énergie suffisante pour la traverser sans qu'il y ait neutralisation des charges positives qui s'y trouvent ; nous les appellerons "électrons Malter". Le champ électrique conserve, par conséquent, sa valeur maximale.

La valeur du champ électrique interne et, par suite, l'importance de l'effet Malter, est fonction de différents paramètres que nous allons étudier successivement : l'épaisseur, la structure cristalline et la température de l'échantillon.

α - Influence de l'épaisseur -

Lorsque l'épaisseur de la lame diélectrique est trop petite, l'énergie acquise par les électrons arrachés au support est suffisamment faible pour qu'ils puissent neutraliser les charges de la surface : l'effet Malter ne peut pas avoir lieu. Il en est de même si l'épaisseur est trop grande. En effet les électrons Malter perdent une partie importante de leur énergie par chocs à l'intérieur du diélectrique avant d'atteindre la surface ; ils ne peuvent plus franchir la barrière de potentiel correspondante. Ces électrons neutralisent alors les charges électriques superficielles et l'intensité du champ électrique diminue.

L'épaisseur de l'échantillon correspondant à l'effet Malter maximum est de l'ordre de la valeur du libre parcours moyen λ des électrons.

Nous savons que, dans le cas de la température ambiante, $\lambda = 2\,000$ Å. Cette valeur est identique à celle de la couche diélectrique utilisée par différents auteurs pour l'étude de l'effet Malter ; or, l'épaisseur moyenne des échantillons de BeO que nous observons est également du même ordre de grandeur.

β - Influence de la structure cristalline -

Citons tout d'abord les remarques de Paetow (65), concernant l'effet Malter, qui distingue deux sortes de mécanismes.

- d'une part une éjection irrégulière et violente d'électrons Malter ayant lieu aux endroits les plus minces du diélectrique ; cette décharge arrache à la surface des particules chargées positivement, particules qui reviennent se déposer sur le support ;
- d'autre part une émission calme, sans arrachement de particules, dans le cas d'une lame d'épaisseur uniforme.

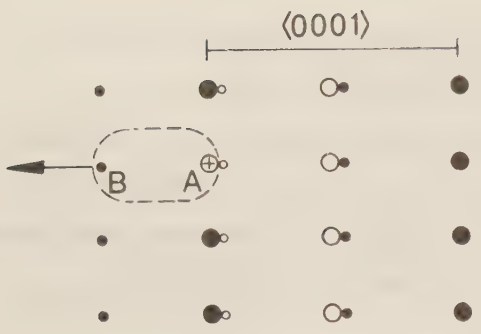
Dans les deux cas, la pression des gaz autour de l'objet est comprise entre 10^{-3} et 10^{-6} mm de Hg, pression comparable à celle qui règne dans un microscope.

Pour l'oxyde de béryllium, nous devons nous attendre à trouver les deux types de phénomènes mis en évidence par Paetow sur l'oxyde de magnésium.

Toutefois, nous devons remarquer que si les études concernant l'effet Malter ont été réalisées avec des lames diélectriques polycristallines ou amorphes (du verre par exemple) nous utilisons par contre un monocristal. Il faut par conséquent tenir compte de l'influence de la structure cristalline de l'échantillon.

La figure 24 montre une représentation schématique du plan $\{10\bar{1}0\}$ du BeO. Les cercles de grand et petit rayon représentent respectivement les ions O^{--} et les ions Be^{++}. Les cercles blancs sont dans un plan d'empilement, les cercles noirs dans le plan voisin.

Si l'un des ions oxygène, tel que A dans la figure 24, devient positif sous l'action du faisceau, le jeu des forces d'origine électrostatique favorise une éjection éventuelle de l'ensemble AB dans le sens de la flèche, c'est-à-dire normalement au plan (0001) (plan de base).



- Figure 24 -

Un faible apport d'énergie suffit à provoquer la volatilisation de particules positives, à condition que la surface soit un plan de base du cristal. Nous montrons maintenant comment cette énergie peut être cédée par les "électrons Malter".

γ - Influence de la température -

Lorsque le cristal observé est au contact direct de la grille porte-objet, la quantité de chaleur cédée par le faisceau d'électrons incident s'écoule vers le support ; la température de l'échantillon reste proche de la température ambiante tant que les dimensions de l'objet ne dépassent pas quelques dizaines de microns. Les "électrons Malter" interagissent alors principalement avec les électrons liés aux atomes : par suite, si l'épaisseur du cristal est voisine du libre parcours moyen de l'électron, il y a peu d'énergie cédée au réseau : la volatilisation des ions de la surface est donc improbable.

Par contre, lorsque le cristal n'est pas en contact direct avec la grille, l'évacuation de la quantité de chaleur est difficile ; nous pouvons supposer, avec Mc Larren et Phakey (57) que la température de l'échantillon soumis au bombardement électronique peut s'accroître de plusieurs dizaines ou plusieurs centaines de degrés Celsius. Dès lors, la diffusion des "électrons Malter" par les vibrations du réseau est un phénomène que nous ne pouvons plus négliger : ces électrons cèdent une partie importante de leur énergie au réseau cristallin et leur libre parcours moyen diminue en fonction de la température Θ suivant une loi en $\Theta^{-1/2}$. Les atomes de la surface trouvent dans cet effet, qui s'ajoute à l'agitation thermique, l'énergie nécessaire pour quitter le cristal.

Cet arrachement d'ions et de particules positifs a pour conséquence directe de diminuer le potentiel positif de la face libre du cristal : le processus est donc momentanément ralenti, jusqu'à ce que le faisceau du microscope ait, à nouveau, porté ce potentiel à une valeur suffisante. Cette remarque

rend compte de l'instabilité et de l'irrégularité de ce phénomène similaire à celui observé par Paetow et montre également qu'il est dans ce cas impossible d'établir un champ électrique interne constant et de grande valeur.

L'éjection de particules positives à partir de la surface du cristal (volatilisation) doit donc se produire lorsque celui-ci satisfait aux conditions suivantes : pas de contact direct avec la grille porte-objet, épaisseur suffisante et présence de faces libres du type (0001).

IV - FORMATION DES DEFAUTS PONCTUELS -

1) Interaction élastique

a - chocs primaires -

Dans le cas de l'oxyde de béryllium, et pour $E = 10^5$ V, l'énergie maximale transmise T_m, donnée par la formule (9), a pour valeur :

T_m = 26,7 eV pour le cation Be^{++}

T_m = 15 eV pour l'anion O^{--}

Comme $E_d \simeq 25$ eV, seuls les cations Be^{++} peuvent être déplacés par choc élastique primaire.

Le calcul (formule 5) donne, pour la section efficace de déplacement σ_d du BeO :

$$\sigma_d = 1{,}25 \text{ barn.}$$

b - chocs secondaires -

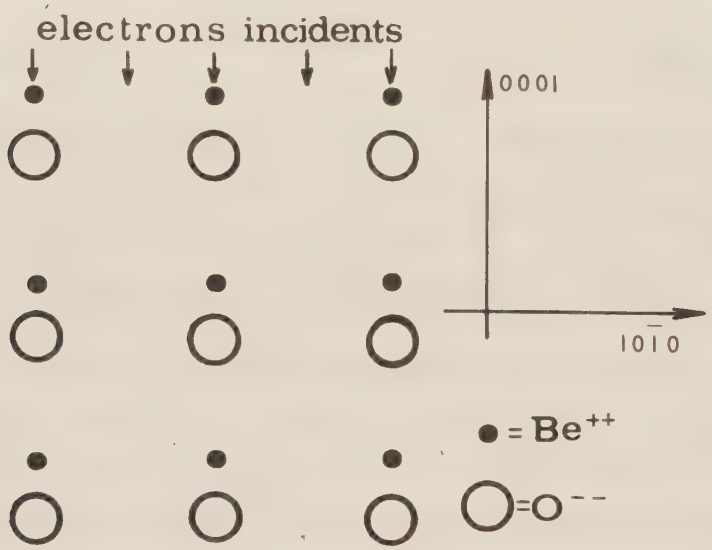
L'ion Be^{++} éjecté de son site par le choc frontal d'un électron d'énergie 100 keV, possède une énergie égale à 26,7 eV. Si nous supposons que, à son tour, cet ion heurte frontalement un ion O^{--}, la nouvelle énergie cédée est égale à : (équation 8)

$$T'_m = 26{,}7 \frac{16+9}{16 \times 9} = 24 \text{ eV.}$$

Ce transfert d'énergie, suffisant pour déplacer l'anion O^{--}, pourrait expliquer la formation d'interstitiels O^{--}.

Montrons qu'une telle éventualité est peu probable.

L'énergie transmise est maximale lorsque le choc est frontal : l'angle d'éjection de l'atome heurté est nul. Pour que l'ion oxygène puisse recevoir, en cours du choc secondaire, cette énergie de 24 eV, il faut supposer que les atomes d'oxygène et de béryllium, proches voisins, sont alignés suivant la direction de la trajectoire de l'électron.



- Figure 25 -

La figure 25 montre la disposition la plus favorable pour que ce cas soit réalisé : les électrons incidents doivent se propager selon la direction ⟨0001⟩ du cristal.

Les faces de clivage du BeO, nous l'avons vu, sont telles que cette disposition est extrêmement rare. De plus l'expérience montre que les défauts dus à l'irradiation apparaissent lorsque le faisceau d'électrons n'est pas parallèle à l'axe ⟨0001⟩.

Il semble donc exclu que les chocs secondaires cation-anion soient à même de déplacer les ions oxygène du réseau.

2) Interaction électronique : effet Varley

Le mécanisme de Varley qui, seul, permet d'expliquer la création des interstitiels O^{--}, prend ici toute son importance. Nous allons l'étudier, en tenant compte des propriétés du BeO et des conditions expérimentales. Ceci va nous permettre de lever l'indétermination soulignée dans le premier chapitre et d'apprécier l'efficacité de ce mécanisme.

a - influence du champ électrique interne -

Nous montrons ici que l'existence du champ électrique à l'intérieur du cristal peut prolonger la durée de vie des ions O^{+} et permettre ainsi la formation de défauts de Frenkel anion.

Les ions O^{+} formés par triple ionisation sont très instables : ils cherchent à retrouver leur polarité normale par la capture d'électrons libres.

Lorsque l'énergie des ions est comparable à celle des électrons, les forces électrostatiques mutuelles rendent leur recombinaison fortement probable. Ce n'est plus le cas si les électrons ont une énergie nettement supérieure à celle des ions : la section efficace de capture des électrons par les ions diminue alors considérablement (8).

Dans le cristal d'oxyde de béryllium soumis à l'action du champ électrique interne, les électrons libres et les électrons Malter sont accélérés ; ils acquièrent une énergie W d'une dizaine d'électrons-volts. La température de ce gaz d'électrons est définie par :

$$\theta = \frac{2}{3}\,\frac{W}{k}$$

où θ est exprimé en degrés absolus, W en électrons-volts et k en électrons volts par degré absolu.

soit : $\theta \# 10^{5}$ °K .

La température des ions, d'autre part, est proche de 300°K et, dans tous les cas, ne dépasse pas 1000°K. Les électrons ont par conséquent une énergie approximativement cent fois supérieure à celle des ions O^{+}. Le processus de recombinaison d'un tel ion et d'un électron est donc ralenti par l'existence du champ électrique. On en déduit que la durée de vie d'un ion O^{+} est supérieure à ce qu'elle serait en l'absence du champ.

b - existence des ions interstitiels O^{--} -

L'hypothèse de Varley sur la formation des interstitiels O^{--} suppose que l'ion O^{+} a une durée de vie suffisamment longue pour qu'il puisse s'éloigner de son site de plusieurs distances interatomiques.

Nous savons que la présence d'un champ électrique à l'intérieur du cristal prolonge la durée de vie de cet ion O^{+} qui peut maintenant s'écarter suffisamment de sa lacune avant de retrouver la forme O^{--} ; il y a alors formation d'une paire de Frenkel stable. L'existence du champ électrique favorise donc le mécanisme de Varley.

Les conditions nécessaires à l'établissement de ce champ électrique important au sein de l'échantillon ont été décrites précédemment ; elles concernent l'épaisseur du cristal, la structure cristallographique des faces libres et la température ; ce sont elles qui déterminent aussi l'efficacité du mécanisme de Varley.

Le nombre d'électrons secondaires arrachés à la cible varie dans le même sens que le nombre d'électrons primaires incidents : le champ électrique interne ne peut prendre sa valeur maximale que si le flux incident est suffisant. Il existe une valeur limite du champ au-dessous de laquelle la durée de vie des ions O^{+} est trop faible pour pouvoir créer les interstitiels O^{--} : ceux-ci ne peuvent apparaître dans le cristal que si le flux est supérieur à une valeur limite.

Calculons la section efficace σ_i d'ionisation d'ordre 3 de l'oxygène. La formule [12] donne :

$$\sigma_i = 10^4 \text{ barns, pour } E = 10^5 \text{ eV et } E_i = 13{,}6 \text{ eV .}$$

Remarquons la très grande valeur de σ_i par rapport à σ_d ; la probabilité d'éjection des anions O^{--} par ionisation est beaucoup plus grande que la probabilité d'éjection des cations Be^{++} par choc élastique. Ce résultat est en accord avec le fait que le pouvoir de ralentissement par interaction élastique R_3 est négligeable devant le pouvoir de ralentissement par interaction électronique R_1.

Signalons que l'éventualité d'un déplacement des cations Be^{++} par choc élastique des ions O^{+}, qui sont eux-même déplacés par choc inélastique, est

improbable. Raisonnons par analogie avec le MgO. En effet, dans l'oxyde de magnésium dont l'élément métallique Mg est trop lourd pour être déplacé élastiquement par des électrons de 100 keV, aucun défaut visible n'est créé au cours de l'observation au microscope électronique. Ce résultat semble prouver l'absence d'interstitiels magnésium : les chocs secondaires O^{+} Mg^{++} ne sont donc pas capables de déplacer les cations du MgO. Il en est probablement de même pour l'oxyde de béryllium.

c - interprétation des résultats expérimentaux -

Nous pouvons dès maintenant expliquer certains des aspects, observés expérimentalement, de l'évolution du BeO sous l'action du faisceau d'un microscope électronique.

Les boucles de dislocation qui apparaissent dans certains cristaux témoignent de l'existence d'amas de défauts ponctuels. Nous étudierons plus loin, d'une manière détaillée, la germination et l'évolution de ces amas. Pour l'instant, contentons nous de remarquer que la présence de ces boucles révèle la création, dans un stade antérieur, d'interstitiels O^{--}.

Dans les cristaux très minces, d'épaisseur inférieure à 1000 Å, on n'observe jamais de boucles. On peut constater par exemple sur les clichés b, c et d de la planche II que ces défauts n'apparaissent que lorsque l'épaisseur atteint une certaine valeur x_m. Cette constatation s'explique par le fait que l'intensité du champ électrique interne ne devient importante que si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante.

La photographie II b représente un cristal dont l'épaisseur x croît régulièrement à partir du bord. On peut remarquer que le nombre de défauts, qui est nul pour x faible, prend une valeur pratiquement constante lorsque x devient supérieur à x_m. En effet, l'intensité du champ électrique interne décroît quand x augmente au-delà de la valeur du libre parcours moyen λ des électrons. Le nombre d'interstitiels O^{--} créés par unité de volume suit la même loi. Comme la densité volumique de défauts diminue quand l'épaisseur augmente, le nombre de défauts visibles par unité de surface reste sensiblement constant.

Enfin, nous avons remarqué qu'un cristal ne peut pas subir simultanément et sur une même plage les deux phénomènes différents que sont la volatilisation et la formation de boucles de dislocation. Ici aussi, l'existence du champ électrique interne fournit une explication simple : l'arrachement brutal de particules positives de la surface de l'échantillon s'oppose à l'établissement d'un champ interne constant et de grande valeur. Ce problème sera de nouveau évoqué dans l'étude des conditions nécessaires à la formation d'amas d'interstitiels.

V - EVOLUTION DES DEFAUTS -

1) Migration des défauts ponctuels

Etudions plus particulièrement le cas des interstitiels dont nous montrerons l'importance plus loin.

Une fois formés, les interstitiels Be^{++} et O^{--} se déplacent dans le cristal, sautant d'un site interstitiel à un autre. En l'absence de toute contrainte, le saut peut être effectué dans n'importe quelle direction avec une égale probabilité. Lorsque le cristal est le siège d'un champ électrique, ce dernier exerce sur l'ion interstitiel une force électrostatique qui l'entraîne soit dans le sens du champ pour l'ion béryllium, soit dans le sens opposé pour l'ion oxygène .

De plus, l'interstitiel est soumis à d'autres forces, d'origines élastique et électrostatique , dues à la présence de défauts linéaires ou plans dans le cristal.

Etudions successivement l'action de ces contraintes.

a - action du champ électrique interne -

α - Champ effectif agissant sur un ion -

Pour calculer le champ effectif E' qui agit sur l'interstitiel Be^{++}, O^{+} ou O^{--}, nous supposons cet ion placé dans un volume sphérique, creusé dans le diélectrique soumis à l'action du champ électrique interne. Le champ effectif E' est la somme du champ E_1 à l'intérieur de la cavité et du champ E_2 de polarisation de l'atome due à E_1 .

$$E' = E_1 + E_2$$

Soit ε_o la constante diélectrique du vide et ε celle du BeO.
On peut écrire :

$$E_1 = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_o} E$$

$$E_2 = \frac{2(\varepsilon - \varepsilon_o)}{2\varepsilon + \varepsilon_o} \frac{P_1}{4\pi \varepsilon_o r^3}$$

où P_i est le moment induit, calculé par la mécanique ondulatoire :

$$P_i = 4\pi\varepsilon_o \frac{9}{2} r^3 E_1$$

ce qui donne :

$$E_2 = 9 \frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{2\varepsilon + \varepsilon_o} E_1$$

il vient :

$$E' = \frac{33\varepsilon^2}{(2\varepsilon + \varepsilon_o)} E$$

soit :

$$E' = 6{,}44\ E$$

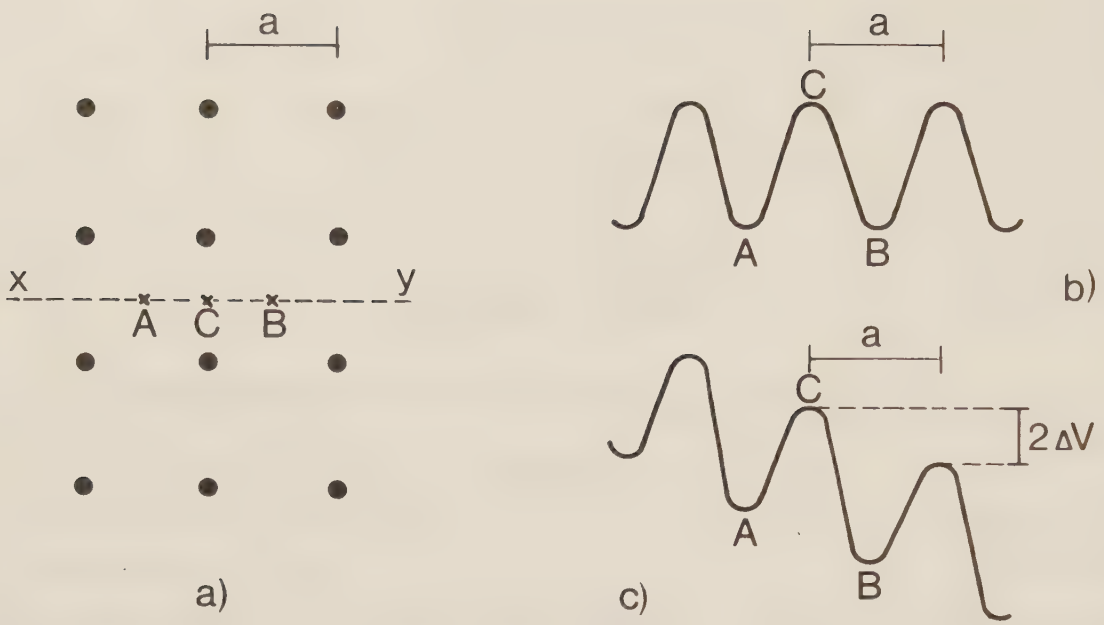
avec :

$$\varepsilon_o = 8{,}85.10^{-12} \frac{\text{Farad}}{\text{m}} \quad \text{et} \quad \varepsilon = 6{,}5.10^{-11} \frac{\text{Farad}}{\text{m}}$$

Nous savons que la valeur de E est voisine de 10^8 V/m. Le champ effectif E' qui agit sur les interstitiels est donc pratiquement égal à 6.10^8 V/m.

β - Diffusion des interstitiels -

La situation de l'interstitiel au sein du réseau est représentée sur la figure 26. Pour sauter de la position A à la position B, il doit recevoir une énergie suffisante pour passer point C . La figure 26 b montre que, en l'absence de champ, la hauteur du seuil de potentiel est la même quelle que soit la direction. La figure 26 c indique qu'il n'en est plus de même lorsque le champ est établi.



- Figure 26 -

En l'absence du champ, appelons Γ_o la fréquence de saut de l'interstitiel. En présence du champ, et dans sa direction, la fréquence de saut Γ_+ est donnée par (1) :

$$\Gamma_+ = \Gamma_o \exp\left(\frac{\Delta V}{kT}\right)$$

où k est la constante de Boltzmann et ΔV la variation de la hauteur du seuil due à la présence du champ électrique.

Nous avons :

$$\Delta V = F \frac{a}{2}$$

si F est la force d'origine électrostatique exercée sur l'ion de charge q et a la distance interatomique :

$$\Delta V = q E' \frac{a}{2}$$

Dans notre cas, $q = 2e$ où e est la charge de l'électron ; d'autre part, prenons $a = 3$ Å. Il vient :

$$\Delta V = 18.10^{-2} \text{ eV}$$

ce qui donne, si $T = 300°K$:

$$\Gamma_+ = 10^3 \Gamma_o$$

Pour $T = 1\ 000\ °K$, on obtient :

$$\Gamma_+ = 10\ \Gamma_o .$$

Dans le sens opposé au champ, la fréquence de saut est :

$$\Gamma_- = 10^{-3} \Gamma_o \text{ pour } 300\ °K, \quad 10^{-1} \Gamma_o \text{ pour } 1\ 000\ °K.$$

La probabilité de saut dans le sens du champ est donnée par :

$$P = \frac{\Gamma_+}{\Gamma_+ + \Gamma_-}$$

d'où $P \neq 1$ pour une température inférieure à 1 000 °K.

La migration des ions interstitiels Be^{++} et O^{--} n'est donc pas régie par les lois du hasard : dès sa création, l'interstitiel est canalisé par le champ; sa fréquence de saut Γ_+ dans la direction la plus probable est considérablement augmentée. L'ion interstitiel s'éloigne alors du site qu'il vient de quitter et, ainsi, donne une chance supplémentaire de survie à la paire de Frenkel.

b - action des défauts de structure du réseau -

α - Energie et volume des défauts ponctuels -

Les lacunes et les interstitiels sont soumis à des contraintes de la part des défauts de structure présents dans le cristal. Ces contraintes peuvent procéder de deux origines différentes : contrainte élastique due à l'effet de taille du défaut ou contrainte électrostatique due aux charges électriques.

Ces contraintes n'agissent d'une manière notable que si l'énergie d'interaction W_i est supérieure à l'énergie thermique W_θ du défaut ponctuel :

$$W_i > W_\theta \qquad \text{avec} \qquad W_\theta = k\,\theta \qquad [14]$$

où k est la constante de Boltzman et θ la température absolue.

La valeur de W_i décroît lorsque la distance qui sépare les deux défauts augmente. Nous appelons volume d'action le volume entourant un de ces défauts, supposé fixe, à l'intérieur duquel la relation [14] est toujours vérifiée.

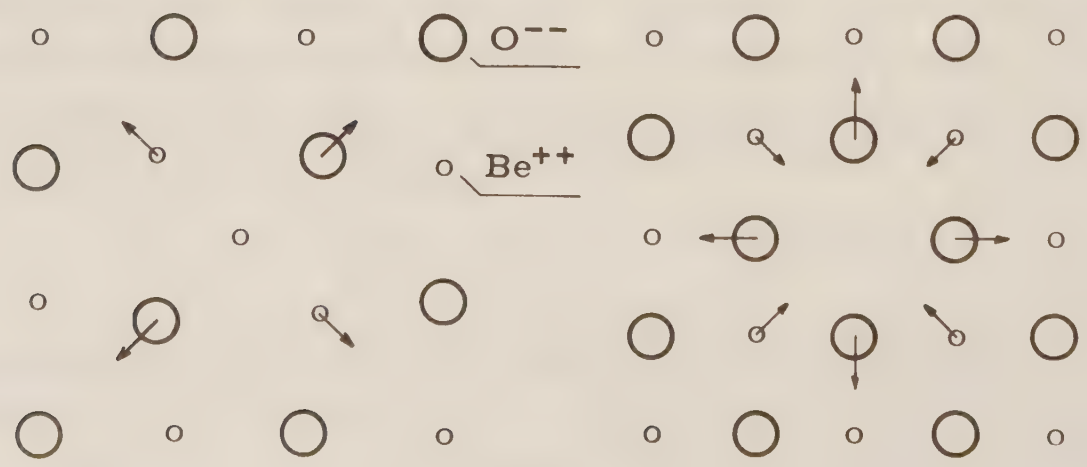
Pour connaître l'énergie d'interaction élastique exercée par le défaut de structure sur la lacune ou l'interstitiel, il nous faut, tout d'abord, déterminer la variation locale de volume ΔV introduite par ceux-ci. Pour déterminer ΔV, on assimile lacune et interstitiel à des inclusions ; la lacune est placée dans un trou de la matrice de volume égal au volume atomique, alors que, pour l'interstitiel, ce trou a un volume nul. D'autre part, ΔV doit être évalué en tenant compte de la relaxation des atomes voisins et de la redistribution des électrons autour du défaut.

Pour l'interstitiel (figure 27 a) la distorsion imposée au réseau est principalement d'origine élastique ; les forces d'origine électrostatique peuvent donner à cette distorsion un caractère anisotrope. Le volume de relaxation ΔV est ici égal au volume de l'interstitiel, peu différent du volume atomique ; il dépend des caractéristiques mécaniques du cristal. Pour un ion de rayon ρ , ΔV est donné par la formule :

$$\Delta V = 4 \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \pi \rho^3 \qquad [15]$$

Le coefficient de Poisson ν est ici égal à 0,3. Dans le cas des ions Be^{++} (ρ = 0,314 Å) et O^{--} (ρ = 1,35 Å) cette formule donne :

$$\Delta V_{int\ Be} = 0{,}2\ \text{Å}^3 \qquad \Delta V_{int\ O} = 16{,}6\ \text{Å}^3$$



a - Figure 27 - b

Pour la lacune, nous devons tenir compte du caractère ionique du cristal. En effet, si dans un métal une lacune produit une variation de volume négative (les atomes proches voisins tendent à combler la lacune), il n'en est pas de même ici.

Prenons pour exemple une lacune cation (voir figure 27 b) : elle se comporte comme une charge négative et repousse ses premiers voisins chargés négativement. Les seconds voisins, chargés positivement mais plus éloignés sont soumis à une force d'intensité plus faible. Ceci se traduit par un volume de relaxation positif, comme dans le cas d'un interstitiel. Ce volume est approximativement le dixième du volume atomique. Soit :

$$\Delta V_{lac.Be} = 0{,}01 \text{ Å}^3 \qquad \Delta V_{lac.O} = 1{,}03 \text{ Å}^3$$

β - Interaction électrostatique de deux défauts ponctuels -

L'interaction électrostatique peut s'exercer soit entre un interstitiel et sa lacune et conduire à l'annihilation de la paire de Frenkel, soit entre deux interstitiels ou deux lacunes de signe opposé et entraîner alors la formation d'un bi-interstitiel ou d'une bi-lacune.

L'énergie d'interaction est donnée par :

$$W_i = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\varepsilon r}$$

où ε est la constante diélectrique relative du BeO ($\varepsilon = 6{,}5$), $Z_1 e$ et $Z_2 e$ les charges électriques des deux défauts et r la distance qui les sépare. En tenant compte de l'équation (14) on obtient le rayon maximum R du volume de recombinaison sphérique :

$$R = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\varepsilon k \theta}$$

Pour $\theta = 300°K$, on trouve : $R = 300$ Å.

Dans le cas d'une paire de Frenkel constituée par une lacune et un interstitiel proches l'un de l'autre, cette attraction entraîne la recombinaison lacune-interstitiel. Ce cas est très fréquent lors d'une irradiation par des électrons possédant une énergie voisine de celle nécessaire au déplacement des

atomes : ce mécanisme est donc ici très actif.

Dans le cas de paires de Frenkel déjà formées, cette attraction provoque, notamment la formation de bi-interstitiels $Be^{++}\ O^{--}$, électriquement neutres. Le volume d'un tel groupe est peu différent de celui de l'interstitiel O^{--} seul : les interactions élastiques qui s'exercent sur le bi-interstitiel sont du même ordre de grandeur que celles qui s'exercent sur l'interstitiel O^{--}.

γ - Action d'une dislocation rectiligne coin -

- Energie élastique -

L'énergie potentielle d'interaction entre une dislocation rectiligne coin et un défaut ponctuel a pour expression (35) :

$$W_i = \frac{1}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu b \Delta V \frac{\sin\alpha}{r} \qquad [16]$$

où r et α sont les coordonnées polaires du défaut ponctuel dans le plan xoy perpendiculaire à la dislocation (voir figure 28), μ le module de cisaillement et b le module du vecteur de Burgers de la dislocation.

Il y a attraction ou répulsion suivant que W_i est positif ou négatif. Les courbes équipotentielles sont définies par :

$$\frac{\sin\alpha}{r} = \text{constante}$$

soit, en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{y}{x^2 + y^2} = \text{constante.}$$

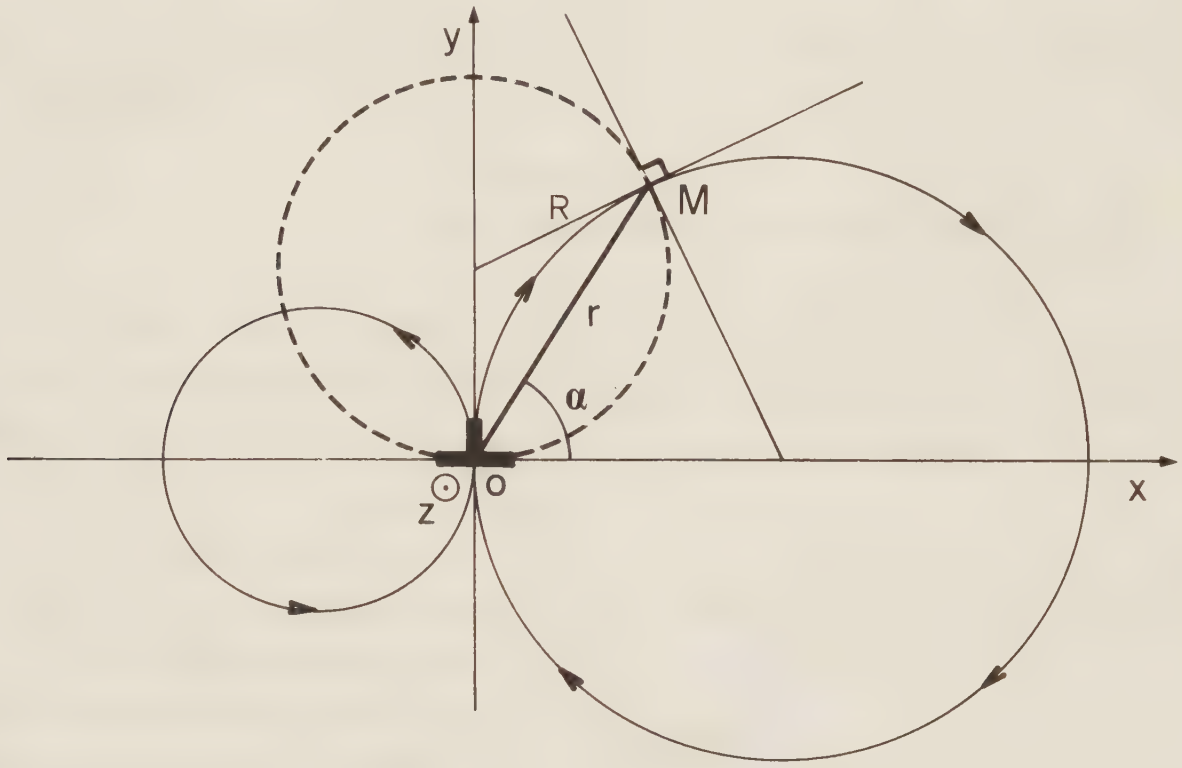
Le réseau des équipotentielles dans le plan xoy est constitué par la famille des cercles passant par O, qui possède l'axe oy pour lieu des centres. (figure 28). Les cercles orthogonaux représentent les lignes de force ; leur sens est lié au signe de ΔV : pour le BeO, ce sens est le même quel que soit le défaut considéré.

La nature de l'interaction (attraction ou répulsion) dépend du signe de $\sin\alpha$, donc de la position du défaut. Les deux équipotentielles $W_i = k\theta$ et $W_i = -k\theta$ définissent respectivement le volume de répulsion efficace

et le volume d'attraction efficace. Ces deux volumes sont des cylindres tangents au plan xoz, d'axe parallèle à oz, et de base le cercle de rayon R :

$$R = \frac{1}{6\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu b \frac{\Delta V}{k\theta} \qquad [17]$$

Nous avons représenté sur la figure 28 une ligne d'isocontrainte (circonférence de rayon R) et deux lignes de force, correspondant à l'action d'une dislocation rectiligne sur un interstitiel O^{--}.



- Figure 28 -

- Energie électrostatique -

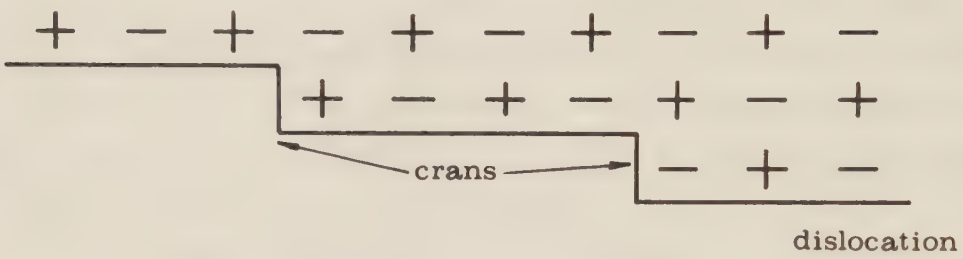
Le long d'une dislocation coin apparaissent des charges positives et négatives (figure 29) dont l'action n'est sensible qu'à courte distance. Ces charges peuvent lier fortement un défaut ponctuel à une dislocation.

Une dislocation peut comporter des crans chargés (voir figure 29). Un de ces crans exerce sur un défaut chargé (interstitiel ou lacune) une action à longue distance. L'énergie potentielle d'interaction est de la même forme

que celle existant entre deux ions :

$$W = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\varepsilon r}$$

où $Z_1 e$ est la charge du cran et $Z_2 e$ celle du défaut.

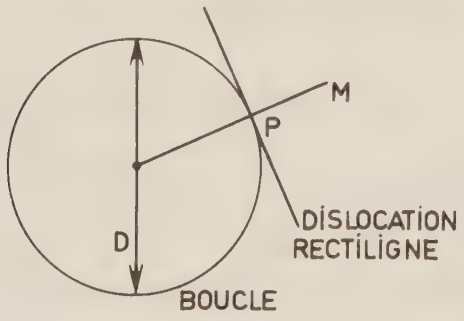


- Figure 29 -

δ - Action d'une boucle de dislocation coin -

- Action élastique -

Le champ de contraintes d'une boucle de dislocation de diamètre D en un point M du réseau est peu différent de celui d'une dislocation coin rectiligne, qui serait tangente à la boucle en son point P le plus rapproché de M, à condition que la distance MP soit inférieure à D(35). (voir figure ci-contre). L'énergie potentielle d'interaction entre la boucle et le défaut ponctuel est alors donnée par l'équation [16] .

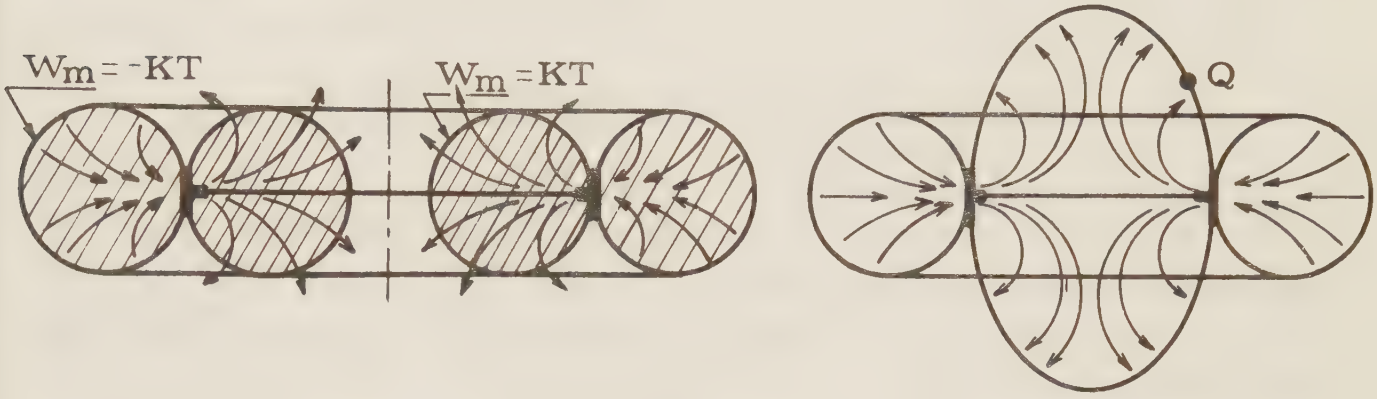


Le volume d'action efficace d'une boucle de diamètre D peut prendre différentes formes, suivant les valeurs respectives de D et de R, où R représente le rayon du volume cylindrique d'action associé à une dislocation. R est donné par la formule [17].

Lorsque $D > 4R$, ce volume est constitué de deux tores dont on trouvera la représentation en coupe sur la figure 30a.

Lorsque $D < 4R$, l'énergie potentielle en un point Q du réseau (figure 30 b) est la somme des énergies d'interaction potentielle du défaut avec tous les points de la boucle. Le volume d'action prend alors la forme indiquée sur la figure 30 b.

L'observation au microscope électronique des boucles de dislocation utilise le contraste de Bragg : le contraste que l'on constate au voisinage d'une boucle (planche II, a) est, par conséquent, dû à la distorsion des plans réticulaires et met en relief les zones du cristal sujettes à l'action élastique de cette boucle.



a - Figure 30 - b

- Dans le cas des interstitiels, la valeur de R est donnée par les formules [15] et [17] ; il vient :

$$R = \frac{2}{3} \frac{\mu b \rho^3}{k\theta}$$

Le module du vecteur de Burgers, nous le verrons plus loin, est ici égal à $4{,}378.10^{-10}$ m. Le module de cisaillement du BeO, $\mu = 1{,}64.10^{11}$ N/cm^2.

A la température ambiante, on obtient :

$$R_{int\ Be} = 3{,}5\ \text{Å} \qquad R_{int\ O} = 280\ \text{Å}$$

La valeur de R n'est grande que pour l'oxygène : les interstitiels Be ne sont pratiquement pas influencés par la présence des boucles de dislocation.

- Dans le cas des lacunes, la variation de volume est approximativement dix fois plus faible que pour les interstitiels ; le rayon d'action d'une boucle prend une valeur négligeable pour le béryllium et faible pour l'oxygène (30 Å pour $\theta = 300°K$).

- Action électrostatique -

La boucle, qui exerce une attraction d'origine élastique principalement sur les interstitiels O^{--} et sur les bi-interstitiels (O^{--} Be^{++}), a ainsi tendance à acquérir un potentiel négatif de plus en plus important au fur et à mesure de sa croissance. L'excès de charges négatives joue alors le rôle des crans chargés, et est en mesure d'attirer électrostatiquement les charges positives, telles que les interstitiels béryllium Be^{++} et les lacunes oxygène.

2) Formation et évolution des amas d'interstitiels

a - formation des amas -

α - Conditions nécessaires à la formation des amas -

Nous pouvons dégager de nos expériences un certain nombre de critères permettant de dire si un cristal peut, ou ne peut pas, présenter des boucles de dislocation. Nous les justifierons à l'aide des données théoriques développées précédemment.

- Critères expérimentaux -

On n'obtient des boucles de dislocation dans un cristal soumis à l'action du faisceau d'un microscope électronique que si la tension d'accélération est égale ou supérieure à 100 kV. De plus, le flux d'électrons doit avoir une valeur comprise entre 10^{19} et 5.10^{19} électrons.$cm^{-2}.s^{-1}$.

D'autre part, le cristal doit être suffisamment épais : les clichés b, c et d de la planche II montrent, nous l'avons déjà signalé, que les boucles n'apparaissent dans le cristal que lorsque son épaisseur dépasse une certaine valeur.

Enfin nous pouvons constater, en comparant les clichés IIa et IVa, que si des boucles apparaissent bien sur un cristal non soumis à la volatilisation (IIa), par contre la présence d'une volatilisation violente n'autorise pas la formation de boucles (IVa). Remarquons également sur le cliché I b que deux régions sujettes à la volatilisation encadrent une plage où la volatilisation est inexistante : c'est dans cette plage uniquement que les boucles de dislocation apparaissent. On observe sur les deux clichés suivants (Ic et Id) que la volatilisation se développe dans la zone contenant déjà des boucles ; le même mécanisme s'est vraisemblablement produit pour le cristal représenté sur le cliché II c : la nucléation des boucles a précédé la volatilisation de la surface à partir des marches de clivage.

- Justification théorique des critères expérimentaux -

Un amas d'interstitiels, pour être stable, doit être électriquement neutre. Pour cela, il doit comporter, en nombre égal, des ions Be^{++} et O^{--}. Pour qu'un tel amas puisse se former, il faut par conséquent réunir les conditions nécessaires à la création d'interstitiels Be^{++} et O^{--}.

Nous savons qu'il y a déplacement des ions Be^{++} dès que l'énergie des électrons primaires atteint 100 keV. C'est le premier critère d'obtention des boucles de dislocation.

Les autres critères sont liés à la création d'ions interstitiels O^{--}. Nous avons défini plus haut les conditions d'obtention de ces interstitiels : épaisseur voisine du libre parcours moyen λ des électrons (λ = 2 000 Å pour θ = 300°K et λ = 1 200 Å pour θ = 800°K), absence de volatilisation et flux incident supérieur à une certaine limite.

Il faut, d'autre part, que la température du cristal reste voisine de 300°K pour éviter la volatilisation. Or la quantité de chaleur cédée par les électrons du faisceau croît avec le flux incident : ceci nous explique qu'il y ait une limite supérieure du flux à ne pas dépasser.

β - Germination -

Lorsque les conditions citées dans le paragraphe précédent sont remplies, il peut y avoir apparition de boucles.

Le mécanisme de germination de ces amas est du type "homogène", comme dans la plupart des irradiations par des électrons d'énergie assez faible. Deux interstitiels de charges opposées se rapprochent l'un de l'autre par attraction électrostatique et se combinent. Le bi-interstitiel ainsi formé, électriquement neutre, tend à s'associer avec un autre interstitiel ou bi-interstitiel, afin de minimiser leur énergie potentielle élastique. Le germe ainsi créé est stable et draine vers lui les défauts ponctuels proches.

Les boucles de dislocation observées au microscope électronique dans le BeO après irradiation sont de nature interstitielle, ainsi que nous le montrerons plus loin. Bien que nous n'ayons jamais observé de regroupement de lacunes, nous pouvons en supposer l'existence.

L'énergie de migration des lacunes et des bilacunes anion-cation (ces dernières formées par interaction électrostatique) est plus importante que celle

nécessaire aux interstitiels ; la condensation lacunaire se développe alors avec plus de difficultés que la condensation interstitielle. Les amas formés, s'ils existent, doivent être sous forme de cavités sphériques de dimensions trop petites (10 Å) pour être observées au microscope électronique.

γ - Influence de la température -

Les deux cristaux présentés sur la planche III ont été disposés différemment sur la grille porte-objet : alors que le premier cristal (clichés a et b) est isolé des barreaux de la grille, le deuxième (clichés c et d) est au contact de ceux-ci. En comparant ces clichés, nous pouvons constater que les densités et les répartitions des boucles ne sont pas identiques dans les deux cas.

Nous aborderons plus tard le problème de la répartition des boucles ; nous nous proposons tout d'abord d'expliquer la différence de densité. Pour celà, considérons l'influence de la température de l'échantillon sur le nombre de germes formés.

Au cours de l'irradiation, le faisceau d'électrons cède de l'énergie à l'objet sous forme de quantité de chaleur. Un échange thermique s'établit par conduction entre le solide irradié et le porte-objet par l'intermédiaire du support de carbone. Le cristal bombardé atteint rapidement une température d'équilibre θ appelée température d'irradiation.

La valeur de θ est fonction de l'épaisseur du cristal : celui-ci s'échauffe d'autant plus vite qu'il est épais. θ dépend en outre de la valeur du flux d'irradiation et de l'isolement thermique de la cible, c'est-à-dire de sa position sur la grille support : un cristal au contact des barreaux de la grille s'échauffe moins vite qu'un cristal isolé.

θ peut atteindre une valeur supérieure de plusieurs dizaines ou plusieurs centaines de degrés à celle de la température ambiante (66). L'énergie thermique des défauts ponctuels peut donc varier dans de grandes proportions d'un cristal à l'autre ; leur évolution, et par suite, la formation des boucles, dépend de cette énergie.

La température d'irradiation a une influence déterminante sur le nombre de germes de boucles créés. En effet, d'une part, le nombre d'amas primitivement formés par unité de volume varie en raison inverse de θ (on sait que la probabilité d'association de deux interstitiels est d'autant plus faible que leur énergie est grande) et, d'autre part, la proportion d'amas instables augmente avec θ.

En définitive, la densité de germes et, par suite, la densité de boucles, décroît lorsque la température d'irradiation augmente. Ceci explique les différences constatées sur les clichés de la planche III : le nombre de boucles est plus grand dans les clichés c et d (température faible) que dans les clichés a et b (température élevée).

b - évolution des amas -

α - Croissance des amas -

Nous savons que le germe une fois formé exerce sur son entourage un champ de forces d'origines élastique et électrostatique ; il attire à lui les défauts ponctuels proches qui vont contribuer à sa croissance. Peu à peu, l'amas d'interstitiels prend la forme d'un disque inséré entre deux plans réticulaires, limité par une dislocation coin dont on a déjà décrit l'action attractive ou répulsive sur les défauts ponctuels.

Les dimensions de ce disque varient avec l'apport d'interstitiels ou de lacunes ; par suite, le diamètre de la boucle qui le limite (seule observable au microscope) varie par montée positive ou négative de la dislocation.

Les lacunes et les interstitiels attirés vers le coeur de la dislocation exercent sur la croissance de la boucle des actions contraires qui ne s'annulent pas. En effet, nous savons que le rayon d'action d'une boucle sur un interstitiel est dix fois supérieur à celui concernant une lacune ; le nombre d'interstitiels attirés par la boucle est donc bien supérieur à celui des lacunes.

Avant d'étudier l'évolution de ces boucles, nous allons définir leur structure.

β - Structure des boucles de dislocation -

Si nous avons supposé que les boucles de dislocation dans le BeO ont une nature interstitielle, nous n'avons pas pu, toutefois, confirmer cette hypothèse par les différentes méthodes d'identification des défauts utilisées en microscopie électronique. Ces méthodes exigent notamment une observation du plan des boucles non plus de profil mais de face ; cette observation est rendue ici difficile du fait de la nature cristallographique des plans de clivage du BeO. En effet, nous n'avons pu observer sur les échantillons de BeO qu'un seul type de boucles de dislocation, localisées dans les plans (0001). L'oxyde de béryllium

se clive suivant les plans $\{1000\}$ ou $\{10\bar{1}0\}$, rarement suivant les plans de base ; les boucles apparaissent donc en général de profil, et leurs plans sont parallèles entre eux, comme le montre la photographie II-a.

En utilisant le porte-objet biseauté à 45°, nous avons pu photographier des boucles dont le plan n'est plus perpendiculaire à celui de la figure (photographie II d).

Bisson (11), en étudiant la cinétique de recuit des défauts créés dans le BeO par une irradiation neutronique, a montré que l'énergie de formation de ces défauts correspond sensiblement à l'énergie de migration des interstitiels. Les défauts étudiés par Bisson étant des boucles de dislocation identiques à celles que nous observons, nous pouvons raisonnablement croire en la nature interstitielle des défauts plans que nous créons.

Pour connaître complètement la structure des boucles de dislocation, il nous faut déterminer leur vecteur de Burgers.

Sur la photographie II d, les défauts ne présentent pas de franges de faute d'empilement. De plus, sur les diagrammes de diffraction des différents cristaux observés, nous n'avons jamais relevé de perturbation des spots caractéristiques des fautes d'empilement.

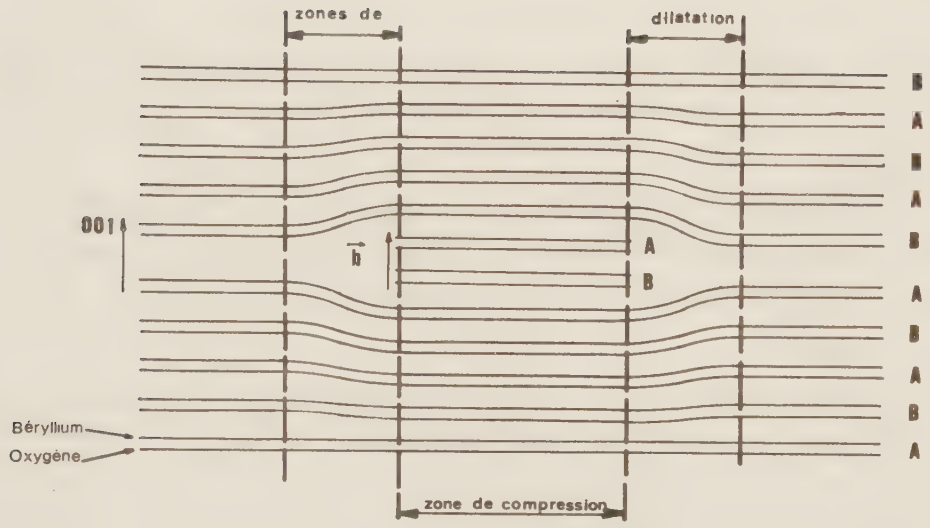
Ces remarques, sans donner une indication absolue sur la nature des boucles, s'ajoutent à celles d'autres auteurs (69) et conduisent à la conclusion que les boucles de dislocation créées par irradiation dans le BeO sont parfaites. Leur vecteur de Burgers est équipollent au vecteur C de la maille du réseau cristallin. Son module est :

$$b = 4{,}378.10^{-10} \text{ m.}$$

Ces défauts résultent de l'insertion de deux plans ioniques supplémentaires béryllium-oxygène, parallèles aux plans de base (voir figure 31).

γ - Evolution des boucles de dislocation -

Chaque portion de boucle est soumise à la résultante des forces suivantes:
- force de montée, généralement centrifuge, due à la présence de défauts ponctuels,
- force centripète provenant de la tension de ligne de la boucle,
- forces exercées par les boucles de dislocations voisines.



- Figure 31 -

Les deux premières forces sont opposées, mais tant que dure l'irradiation, la première est prépondérante.

Toutefois, l'existence simultanée d'un grand nombre de boucles impose une limite à leur croissance ; elles vont se disposer de manière à diminuer l'énergie totale de déformation du réseau cristallin.

- Influence de la température -

La température d'irradiation joue ici un rôle important : en augmentant l'énergie des défauts ponctuels, elle diminue le volume d'action efficace des boucles : un plus grand nombre d'interstitiels peut ainsi atteindre la surface et s'y fixer sans participer à la croissance des boucles. D'autre part, les germes de petite dimension ont une tendance plus marquée à se dissocier au profit des amas plus gros. L'élévation de la température par le faisceau du microscope soumet l'échantillon à un traitement thermique équivalent à un recuit, lequel permet aux défauts de se disposer de manière à diminuer l'énergie totale emmagasinée.

Nous avons vu, d'autre part, que la nucléation des boucles subit l'influence déterminante de la température d'irradiation : le nombre de germes décroît lorsque cette température augmente.

Un cristal de BeO irradié peut, par conséquent, se présenter sous les aspects suivants :

- Température voisine de l'ambiante :

On observe un grand nombre de boucles, de dimensions assez réduites, disposées de manière aléatoire (photographies III c et d).

- Température élevée :

Un petit nombre de boucles, de diamètre plus important, s'organisent les unes par rapport aux autres de façon à diminuer l'énergie de distorsion du cristal. Les photographies III a et b mettent en évidence cette organisation.

- Diamètre des boucles -

Il nous était impossible de connaître la température θ exacte de la plage irradiée et, par suite, de la lier au diamètre D des boucles. Toutefois, pour avoir une idée de la variation de D en fonction de T citons les résultats obtenus par Bisson (11), dans le cas d'une irradiation neutronique à haute température du BeO. Les valeurs obtenues par ces auteurs sont portées sur la figure 32.

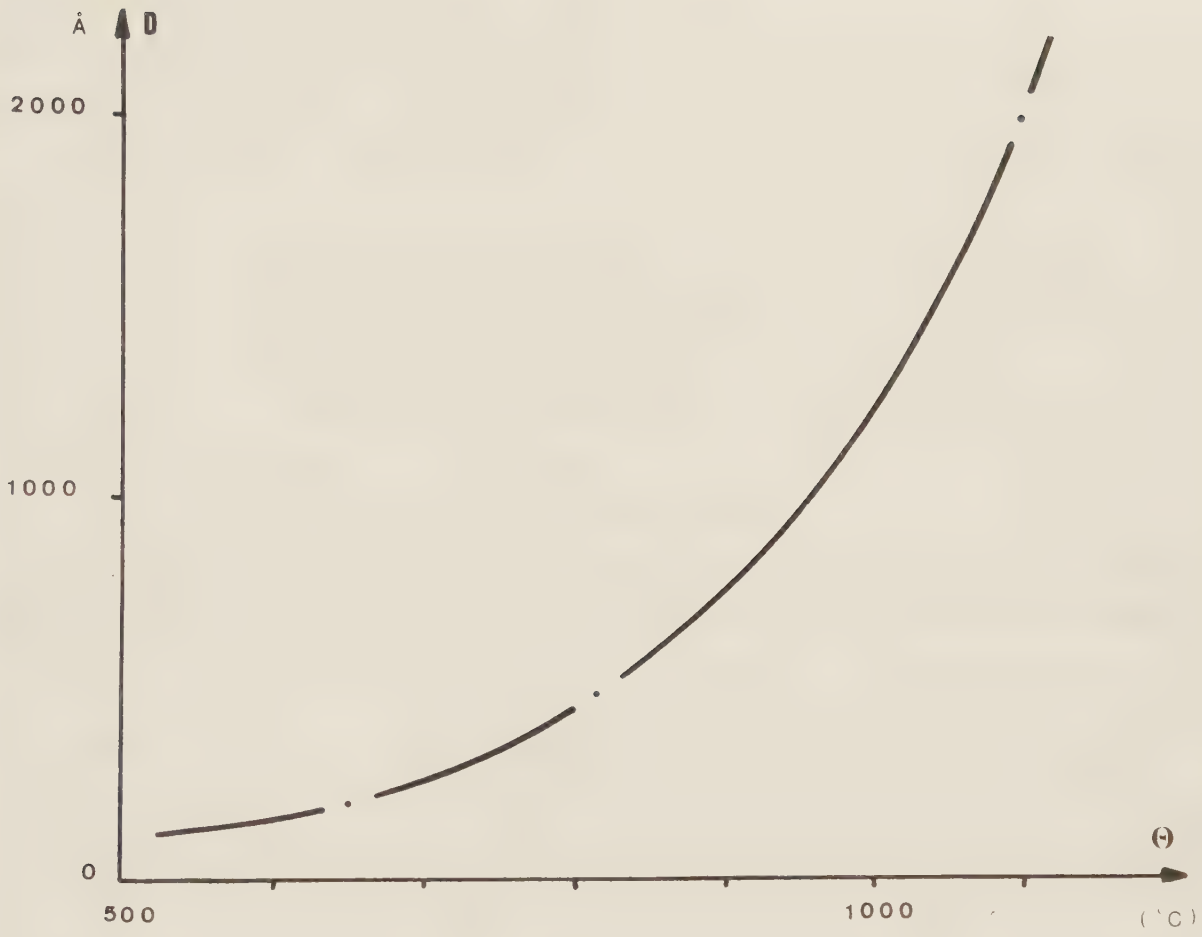
Bien que le mode de nucléation soit différent, il est probable que les irradiations neutroniques et électronique donnent des résultats semblables.

Sur les photographies de la planche III, nous ne pouvons pas constater l'influence de la température sur le diamètre des boucles. En effet, la durée de l'irradiation n'est pas la même pour les deux cristaux.

- Répartition des boucles -

Les contraintes exercées sur une portion dl de boucle par les défauts voisins, tels que : dislocation, boucle, marche de clivage etc, ont une action directe sur la vitesse et même le signe de montée de dl. La croissance de la boucle est, par conséquent, anisotrope et l'on assiste parfois à son déplacement, par montée positive d'un côté et négative de l'autre.

Nous avons représenté sur la figure 33 les positions des boucles situées à l'intérieur du cadre tracé sur la micrographie III a. Alors que la plupart sont restées immobiles, certaines d'entre elles se sont nettement déplacées au cours de leur croissance. Un tel déplacement peut également être constaté sur les micrographies I, et III c et d.



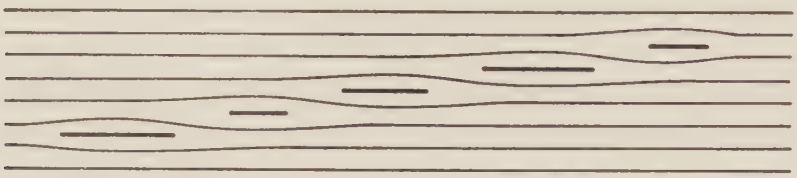
- Figure 32 -

Au début de l'irradiation, la répartition des germes est aléatoire. Leur croissance simultanée entraîne une distorsion importante du réseau : si la température est suffisante, il y a redistribution des boucles qui tendent à se placer de manière à diminuer cette distorsion.

- Figure 33 -

Le glissement d'une boucle de dimensions importantes ($D > 100$ Å), qui nécessite le déplacement d'un grand nombre d'ions, est très difficile. L'arrangement des boucles entre elles doit s'effectuer par montée préférentielle.

La configuration la plus favorable est le rassemblement en un petit nombre de grandes boucles. Cette configuration ne peut pas être atteinte par suite de la difficulté du glissement suivant la direction ⟨0001⟩. La répartition la plus voisine est alors un pseudo-alignement, tel celui schématisé sur la figure 34.



- Figure 34 -

Pour obtenir cette répartition, les boucles de dislocation situées dans des plans de base voisins se développent jusqu'à se bloquer mutuellement, alors que les petits amas créés à proximité se désagrègent, leur cohésion étant d'autant plus faible que la température est élevée.

Un exemple d'alignement en cours de formation est visible sur la photographie III b. Lorsque la température est suffisante, seuls subsistent de tels alignements, en petit nombre, et dont la direction générale peut faire un angle important avec la perpendiculaire à la direction ⟨0001⟩ (figure 34).

VI - VOLATILISATION -

La volatilisation de la surface du cristal, qui peut entraîner sa destruction totale, est le phénomène le plus fréquemment constaté au cours de l'observation de l'oxyde de béryllium au microscope électronique.

Dans la plupart des cas, ce phénomène prend naissance préférentiellement sur les bords de l'échantillon et se propage en quelques secondes sur toute sa surface. Dans ces cristaux, où la volatilisation est particulièrement efficiente, on n'observe jamais des boucles de dislocation.

Par contre, d'autres cristaux de BeO sont susceptibles de présenter des boucles ; ils finissent toujours eux aussi, par se volatiliser. Toutefois le processus de volatilisation est nettement plus lent et l'érosion de la surface ne devient prédominante qu'après plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes d'irradiation.

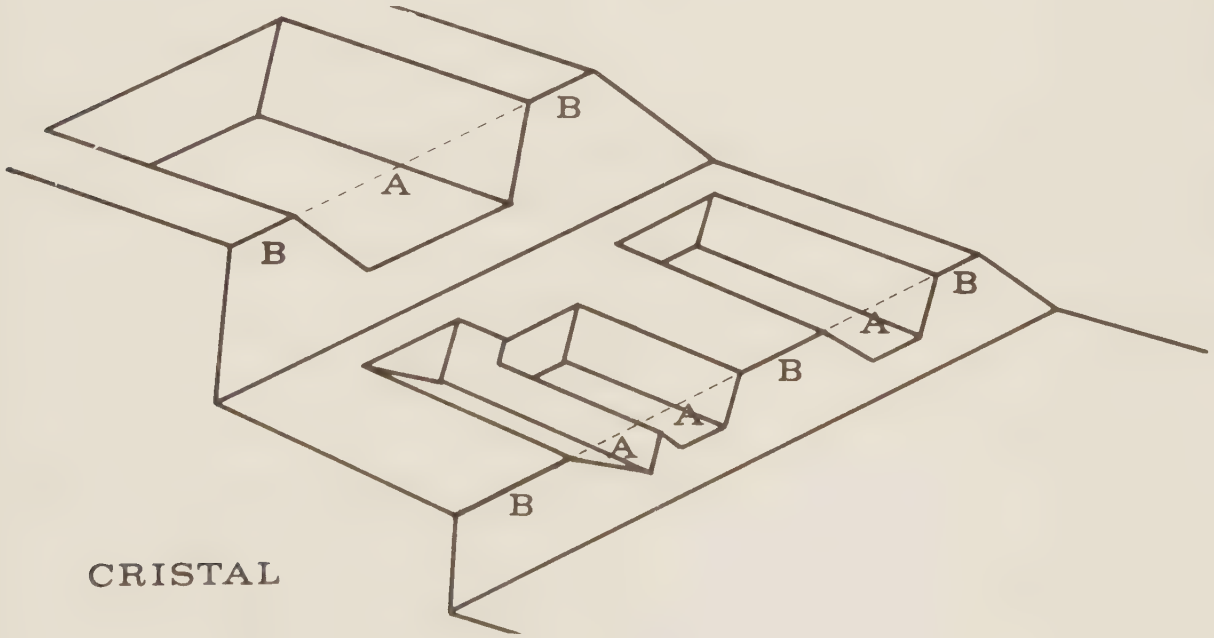
1) Mécanisme de la volatilisation

Le phénomène de volatilisation superficielle est lié, comme nous l'avons montré, à la présence d'un champ électrique interne.

Le processus se déclanche si le cristal est suffisamment épais pour qu'une partie importante de l'énergie du faisceau soit transformée en chaleur, et si une face libre du cristal est du type (0001) (plan de base). Dans ce cas, des particules positives sont arrachées des plans de base et la formation de boucles de dislocation est rendue impossible.

Du fait de leur charge électrique, les particules arrachées au cristal se déposent sur le support de carbone qui se trouve au potentiel de la terre.

Les cristaux obtenus par broyage sont, le plus souvent, parallèles au plan $\{11\bar{2}0\}$ ou $\{10\bar{1}0\}$, et possèdent parfois des marches de clivage faisant apparaître des plans (0001). Nous représentons sur la figure 35 la surface d'un tel cristal.



- Figure 35 -

La volatilisation s'amorce en un point tel que A et se poursuit à travers le cristal. Si, en des points tels que B, il existe un obstacle au déclenchement du processus, il subsistera finalement du cristal des baguettes prismatiques, parallèles à l'axe C, telles que celles observées sur la micrographie IV a.

- CONCLUSION -

Au cours de l'observation d'un cristal de BeO dans un microscope électronique 100 kV, nous avons étudié l'évolution des images obtenues par transmission. La formation de boucles de dislocation ou la volatilisation de la surface de l'échantillon peuvent s'expliquer par l'influence d'un champ électrique interne dû à l'irradiation. Nous avons défini les critères qui doivent conduire à la création de ce champ et vérifié qu'elles correspondaient à nos conditions expérimentales d'obtention des boucles.

Les modifications de l'aspect de ces boucles en cours d'irradiation sont dus à l'action de forces d'origine élastique ou électrostatique.

=-=-=-=-=

- C H A P I T R E III -

IRRADIATION DANS UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRES HAUTE TENSION (300 kV et 1 200 kV)

I - EVOLUTION DES LIGNES DU DIAGRAMME DE KIKUCHI

1) Dispositif expérimental
   - a - le porte-objet
   - b - la minuterie
2) Processus expérimental
3) Résultats
   - a - l'énergie des électrons varie de 150 à 300 keV
   - b - les électrons ont une énergie de 300 keV
4) Interprétation des résultats à 300 keV
   - a - le phénomène observé est dû aux lacunes
   - b - cinétique de guérison
   - c - anisotropie

II - INFLUENCE DES CASCADES DE COLLISIONS

1) Généralités
2) Perturbation du diagramme de Kikuchi
3) Mise en désordre d'un alliage Ni_3Mn ordonné
   - a - généralités
   - b - techniques expérimentales
   - c - observations au microscope électronique 1 MV
   - d - interprétation des résultats

4) Formation des boucles de dislocation

a - influence de l'orientation

b - évolution de la densité de défauts au cours de l'irradiation

III - INFLUENCE DE LA CANALISATION DES ONDES DE BLOCH

1) Généralités

2) Résultats expérimentaux

=-=-=-=-=

CHAPITRE III : IRRADIATION DANS UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRES HAUTE TENSION (300 kV et 1 200 kV)

I - EVOLUTION DES LIGNES DU DIAGRAMME DE KIKUCHI

- INTRODUCTION -

Les travaux de Bisson (11) montrent qu'à la suite d'une irradiation neutronique d'un cristal de BeO les lignes d'un diagramme de Kikuchi peuvent disparaître partiellement. Cette disparition est la conséquence d'une désorganisation des plans réticulaires, due aux défauts créés pendant le bombardement. Un recuit à haute température fait réapparaître les lignes du diagramme.

Nous avons essayé de mettre en évidence un phénomène analogue au cours de l'irradiation d'un échantillon d'aluminium par les électrons d'un microscope électronique à 300 kilovolts. Cet appareil nous permet d'observer le diagramme de diffraction de la lame d'aluminium et d'en suivre l'évolution (26).

L'étude de la modification du diagramme pendant la période de repos qui suit le bombardement conduit à la détermination de la cinétique de guérison de l'aluminium ; nous pouvons déduire de cette étude la nature et la concentration des défauts responsables du phénomène observé.

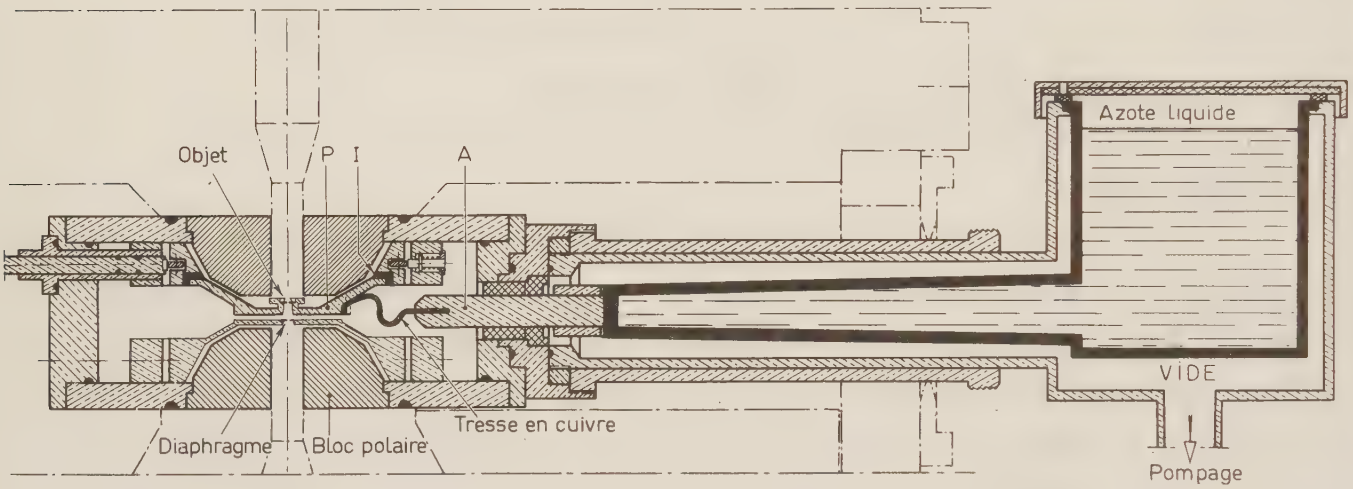
1) Dispositif expérimental

Le microscope électronique utilisé pour cette étude, construit au laboratoire, est celui cité dans le chapitre II ; la tension d'utilisation maximale est de 300 kilovolts.

Pour les besoins de notre expérience, nous avons dû utiliser, outre un porte-objet spécial, une minuterie électrique qui permet de fixer avec précision la durée d'exposition des clichés.

a - le porte-objet -

L'objectif du microscope est équipé d'une platine porte-objet P (figure 36) isolée de la masse par une bague isolante I. Cette platine est reliée par trois tresses de cuivre à la pièce A (en cuivre également), refroidie par de l'azote liquide.



- Figure 36 -

La température de l'objet est contrôlée au moyen d'un couple thermo-électrique Or-Argent, fixé sur P. Après un laps de temps d'une quinzaine de minutes, cette température se stabilise au voisinage de -60°C.

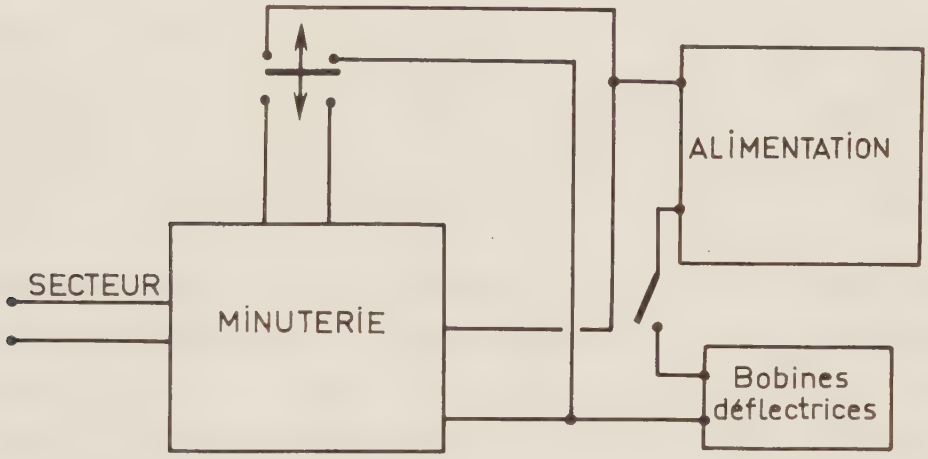
Nous avons pu constater que, même après plusieurs heures de fonctionnement de la lentille, la température du bloc polaire ne s'élève pas de plus de quelques degrés Celsius au-dessus de la température ambiante. Pour cela, nous avons placé sur le bloc polaire un couple thermo-électrique cuivre-constantan.

Si l'on enlève le réservoir d'azote liquide, on isole P de la masse du microscope. On peut alors établir un contact électrique qui permet indifféremment de porter l'objet à un potentiel défini ou de mesurer le courant électrique reçu par l'objet. Cette particularité nous a permis d'estimer la valeur du flux d'électrons tombant sur l'objet par la méthode indiquée au chapitre II.

b - la minuterie -

Pour cette expérience, toutes les plaques photographiques d'une même série doivent être exposées aux électrons pendant un laps de temps rigoureusement constant. C'est pourquoi nous avons utilisé une minuterie électrique qui agit sur un jeu de bobines déflectrices placées sous l'objectif. Le rôle de ces bobines est de dévier en temps voulu le faisceau d'électrons incidents ; la plaque photographique n'est ainsi impressionnée que pendant l'intervalle de temps choisi.

On trouvera sur la figure 37 le schéma de branchement électrique de la minuterie.



- Figure 37 -

2) Processus expérimental

Au cours de cette étude, nous avons tenu compte du phénomène de contamination qui influe sur la netteté du diagramme de Kikuchi. Son effet est d'autant plus à craindre que l'objet, refroidi à -60°C, constitue une partie froide sur laquelle les vapeurs d'hydrocarbures se condensent.

La méthode expérimentale qui consiste à photographier successivement le diagramme de diffraction avant et après l'irradiation ne permet pas d'attribuer avec certitude la modification du diagramme à la seule formation de défauts ponctuels. En effet, dans ce cas, l'action éventuelle du bombardement électronique se superpose à celle de la contamination pour diminuer la netteté du second diagramme.

Le processus utilisé ici est le suivant : nous irradions d'abord fortement le cristal et photographions aussitôt après son diagramme de diffraction ; nous laissons ensuite le cristal se restaurer en arrêtant le bombardement, puis nous prenons la deuxième photographie du diagramme.

Ce mode expérimental permet de dissocier éventuellement l'action de l'irradiation (premier cliché) de celle de la contamination (deuxième cliché): si, dans la deuxième photographie, les lignes de Kikuchi sont plus larges que dans la première, nous pouvons dire que seule la contamination est intervenue. Si, par contre, nous constatons que dans la deuxième photographie les lignes sont moins larges que dans la première, nous pouvons affirmer qu'il y a bien eu création de défauts ponctuels au cours du bombardement et que ces défauts ont été éliminés pendant la période de repos.

Décrivons dans le détail les deux étapes de ce processus expérimental.

α - Irradiation - Pendant le bombardement, le débit de la haute tension est porté à sa valeur maximale (17 μA) : le flux d'électrons incidents est alors de 3.10^{18} électrons.$cm^{-2}.s^{-1}$. La durée de l'irradiation est de l'ordre de dix minutes.

β - Repos - Durant la période de restauration du cristal, nous stoppons le bombardement par la mise en service de bobines déflectrices. Nous photographions le diagramme toutes les minutes pendant une dizaine de minutes. Nous fixons le débit de la haute tension à sa valeur la plus basse (1,8 μA) ; le flux incident est de l'ordre de 2.10^{17} électrons.$cm^{-2}.s^{-1}$. On peut alors négliger l'effet de l'irradiation pendant la prise des clichés.

Nous avons renouvelé ce type d'expériences pour différentes valeurs de la tension d'accélération comprises entre 150 et 300 kilovolts.

Signalons enfin que pour analyser les diagrammes, nous effectuons les enregistrements microdensitométriques des lignes de Kikuchi.

3) Résultats

a - l'énergie des électrons varie de 150 à 300 keV -

On trouvera sur la planche V les diagrammes observés pour trois tensions d'accélération V des électrons : 150, 260 et 300 kilovolts.

Pour chaque tension, nous présentons simultanément deux photographies du diagramme de diffraction correspondant à une même plage de l'objet. Le premier

cliché est réalisé aussitôt après l'irradiation ; le second après restauration du cristal. Nous avons joint à chaque diagramme l'enregistrement de la même ligne de Kikuchi.

La comparaison des deux diagrammes et des enregistrements correspondants, pour chacune des valeurs de V, conduit aux constatations suivantes :

- pour V = 150 kV - les deux diagrammes sont pratiquement identiques. Seuls, les enregistrements microdensitométriques permettent de déceler une très faible évolution: la largeur des lignes augmente légèrement après la période de repos. La contamination en est vraisemblablement la cause.

- pour V = 260 kV - la différence entre les deux diagrammes est, ici aussi, très peu apparente : les lignes du deuxième diagramme (après repos) sont plus "fines".

L'influence du bombardement commence à se manifester.

- pour V = 300 kV - nous constatons, en comparant les deux photographies, que seules quelques lignes ont changé d'aspect ; ensuite, après examen des enregistrements, nous pouvons préciser que les lignes modifiées sont beaucoup plus fines après la période de repos.

De cette expérience, nous concluons que l'effet du bombardement n'est pas observable sur l'aluminium pour une valeur de la tension d'accélération inférieure à 260 kilovolts.

Nous savons que l'énergie seuil de déplacement E_d de l'atome, dans l'aluminium, est voisine de 16 eV (63) ; cette valeur correspond à une énergie de l'électron incident sensiblement égale à 160 keV et non 260 keV. Ce désaccord de la théorie avec notre résultat expérimental peut être expliqué de la manière suivante :

Lorsque les électrons sont accélérés par une tension de 260 kilovolts, l'énergie maximale T_m transmise à un atome de la cible est de l'ordre de 28 eV. Une telle valeur ne peut être atteinte que si le choc est frontal (l'atome heurté est projeté dans la direction incidente), ce qui n'arrive pratiquement jamais.

Il est plus significatif de considérer l'énergie moyenne $\overline{T}$ transmise au cours du choc. $\overline{T}$ est donnée par la formule :

$$\overline{T} = \frac{T_m E_d}{T_m - E_d} \text{Log} \frac{T_m}{E_d}$$

Pour l'aluminium, avec $E = 260$ keV, on trouve :

$$\overline{T} = 21 \text{ eV}.$$

La valeur de l'énergie moyenne $\overline{T}$ cédée à un atome de la cible est donc très peu supérieure (5 eV) à la valeur de E_d.

D'après Dienes et Vineyard (30) la probabilité de déplacement d'un atome, nulle pour $T < E_d$, augmente progressivement lorsque T croît au-delà de E_d. Dans le cas de l'aluminium, en tenant compte de nos résultats, nous pouvons dire que cette probabilité est négligeable pour $T < 21$ eV ; le nombre de défauts créés est donc nécessairement faible quand $E < 260$ kV.

b - les électrons ont une énergie de 300 keV -

Nous venons de voir que seules certaines lignes du diagramme de Kikuchi sont modifiées par l'irradiation électronique ; nous examinerons plus loin cette anisotropie de l'effet du bombardement. Etudions ici le cas de ces lignes qui s'affinent au cours de la période de restauration.

On peut observer sur les deux photographies de la planche V correspondant à $V = 300$ kV, l'aspect du diagramme de diffraction obtenu immédiatement après dix minutes d'irradiation (cliché a), puis après neuf minutes de repos (cliché b). Nous constatons que quelques lignes sont modifiées de manière considérable : certaines, telles que celle marquée d'une flèche, ne sont pratiquement visibles que sur le cliché b.

Nous avons reproduit sur la figure 38 a les enregistrements microdensitométriques de cette ligne de Kikuchi correspondant à cinq instants différents de la période de repos. Sur la figure 38 b, nous avons représenté les paramètres l et h utilisés dans le raisonnement qui suit.

Signalons que pour pouvoir comparer la hauteur h des pics dans les enregistrements microdensitométriques, il faut que la durée d'exposition des plaques photographiques d'une même série soit constante ; ceci justifie l'emploi de la minuterie électrique. Par contre, la mesure de la largeur l à mi-hauteur conserve sa signification même si cette précaution n'est pas prise.

Nous avons représenté sur la figure 39 les variations de l et de h (en unités arbitraires) en fonction de la durée du repos, pour la série d'enregistrements de la figure 38.

PLANCHE V — Influence de l'irradiation sur l'aspect d'un diagramme de kikuchi .

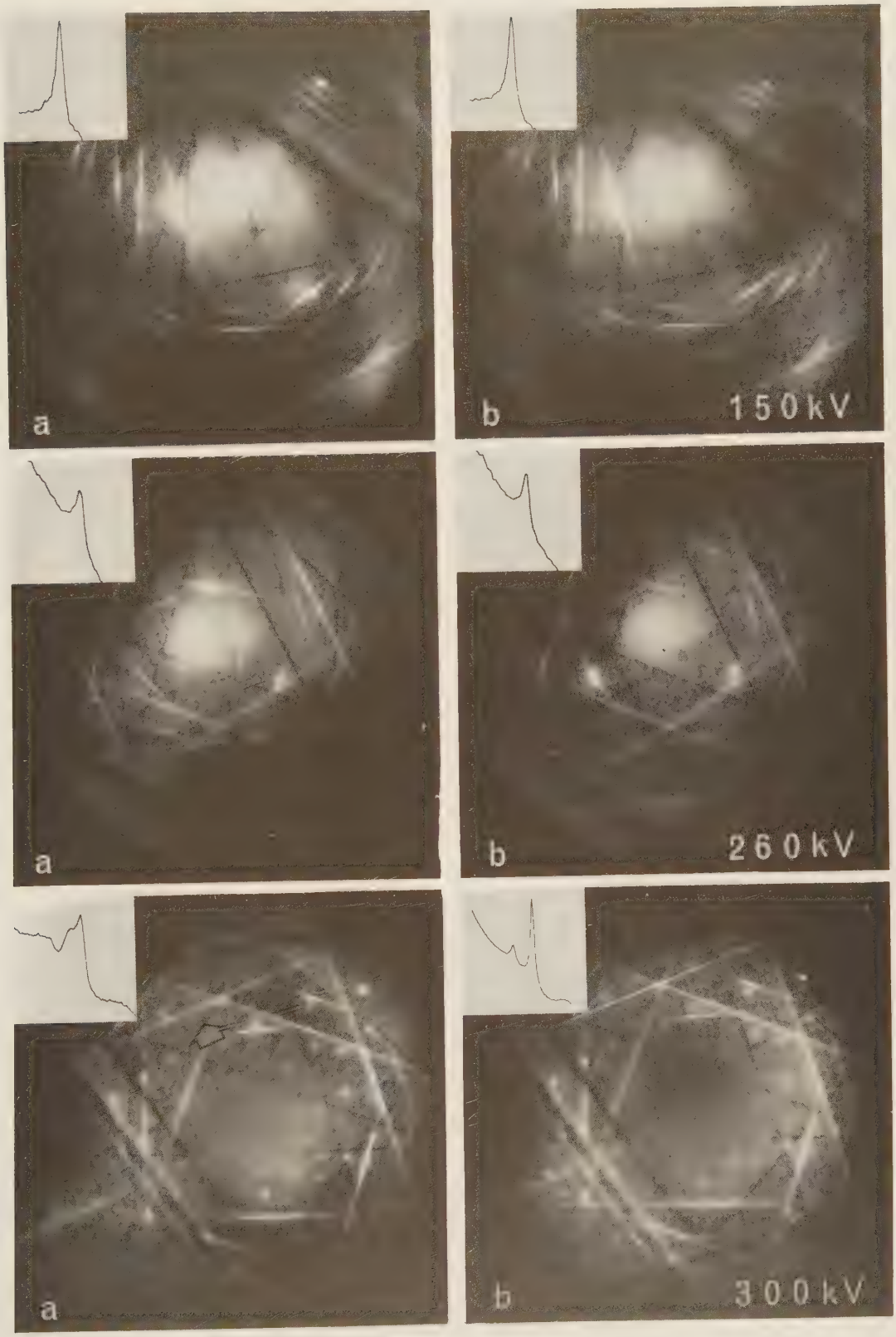
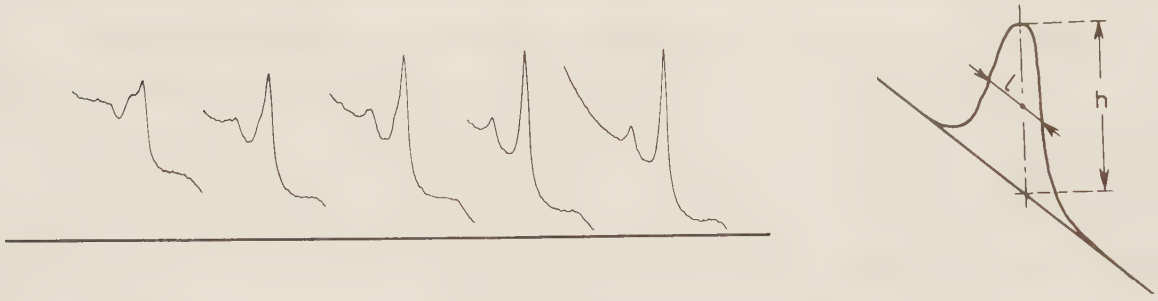
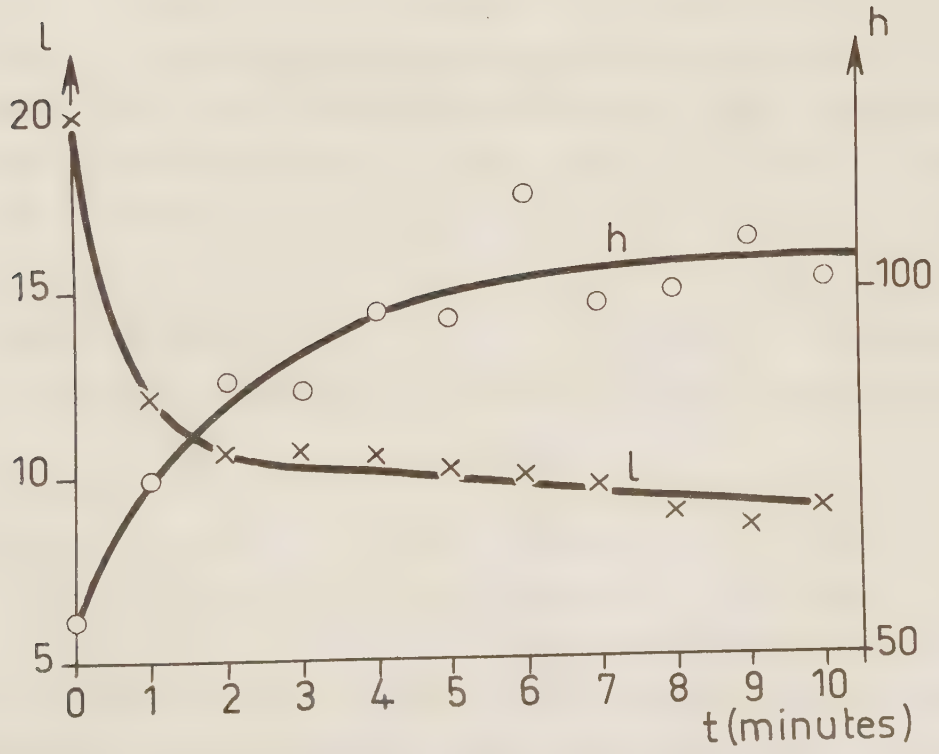


PLANCHE V

La répartition des points expérimentaux est plus irrégulière pour h que pour l :cela vient probablement du fait que, malgré les précautions prises, la densité photographique de chacune des plaques n'est pas rigoureusement identique.



a - Figure 38 - b



- Figure 39 -

4) Interprétation des résultats de l'irradiation à 300 keV

Pour interpréter le phénomène observé, nous avons fondé notre étude sur la variation d'un seul paramètre expérimental, choisi entre les deux grandeurs caractéristiques l et h.

Comme la densité de noircissement d'une plaque est proportionnelle au nombre d'électrons tombés par unité de surface sur cette plaque, la valeur de h est directement proportionnelle au nombre d'électrons diffractés suivant l'angle de Bragg exact : h est donc également proportionnel au nombre de plans non perturbés qui participent à cette diffraction. Par contre, l'interprétation des variations de la largeur à mi-hauteur l est beaucoup plus complexe. En effet, elle fait intervenir un mécanisme qui n'est pas suffisamment connu dans le cas d'un cristal parfait. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur l'étude des variations de h en fonction du temps de repos.

A la fin du repos, la hauteur h_o correspond à un cristal exempt de défaut. A un instant quelconque t de la période de restauration, h_t est lié à la fraction du cristal non perturbé par l'irradiation. La différence $\Delta h = h_o - h_t$ témoigne de la densité de défauts encore présents à l'instant t.

a - le phénomène observé est dû aux lacunes -

Nous avons calculé le flux Φ d'électrons tombant sur la lame d'aluminium par la méthode indiquée plus haut ; Φ est maximum à l'instant du bombardement et minimum pour la prise des clichés. Les valeurs correspondantes de Φ sont respectivement 3.10^{18} électrons.cm^{-2}.s^{-1} et 2.10^{17} électrons.cm^{-2}.s^{-1}.

La section efficace de déplacement σ_d est égale à 28 barns et la durée de l'irradiation t à 600 secondes. Il est alors possible de calculer le rapport C_o du nombre d'atomes déplacés au nombre total d'atomes au moyen de la formule :

$$C_o = \sigma_d \Phi t$$

soit : $$C_o = 5.10^{-2}$$

Cette valeur de C_o est très élevée : nous en tiendrons compte dans l'étude de la cinétique de guérison.

Nous savons que les deux types de défauts créés par l'irradiation sont la lacune et l'interstitiel ; cherchons lequel des deux est responsable du phénomène. Pour cela, nous calculons la fréquence de saut ν de ces deux défauts.

Dans le cas général, ν s'exprime par la relation (68) :

$$\nu = Z \nu_0 e^{\frac{S_m}{kT}} e^{-\frac{H_m}{kT}}$$

où ν_0 est la fréquence d'Einstein ($\nu_0 = 10^{13}$ s^{-1}),

Z le nombre de possibilités équivalentes de saut (Z dépend par conséquent du type de défaut et de la structure cristalline),

T la température absolue, k la constante de Boltzman,

S_m la variation d'entropie au cours du saut et H_m la variation d'enthalpie.

Le calcul du terme entropique $\frac{S_m}{kT}$ nécessite la connaissance exacte de S_m. Les estimations connues de S_m montrent que ce terme est suffisamment faible pour que nous puissions le négliger, aussi bien pour les lacunes que pour les interstitiels.

Soit : $e^{\frac{S_m}{kT}} \# 1$

D'autre part, $H_m = E_m + P V_m$

où E_m et V_m sont respectivement l'énergie et le volume de migration du défaut, et P la pression (ici, P est égal à la pression atmosphérique).

Le volume de migration est extrêmement petit ; dans notre cas, nous négligeons le terme $P V_m$ dont la valeur est sensiblement égale à 10^{-5} eV. La fréquence de saut devient alors :

$$\nu = Z \nu_0 e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

- pour l'interstitiel (1 - 68)

$$E_m = 0{,}15 \text{ eV} \quad ; \quad T = 214°K$$

$$\nu_i = 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

- pour la lacune (1 - 68)

$$E_m = 0{,}56 \text{ eV} \quad ; \quad T = 214°K$$

$$\nu_\ell = 10 \text{ s}^{-1}$$

La fréquence de saut de l'interstitiel est si élevée que ce défaut est éliminé par diffusion vers les surfaces en un temps extrêmement court ; l'influence des interstitiels ne peut donc pas être décelée par nos observations.

Par contre, les lacunes sont peu mobiles à la température de l'expérience: elles sont donc responsables du phénomène observé.

Considérons les atomes du réseau cristallin déplacés par le choc élastique d'électrons incidents d'énergie 300 keV ; ils possèdent une énergie cinétique faible : ces atomes, en grand nombre, ne peuvent pas s'éloigner suffisamment de leur lacune et retournent spontanément vers elle. Il y a ainsi annihilation de la paire de Frenkel créée par le bombardement.

La concentration C_1 de lacunes dans le cristal à la fin de l'irradiation doit être, par conséquent, inférieure à la valeur C_o citée plus haut. Néanmoins, cette concentration reste élevée, de sorte que nous devons tenir compte de la possibilité de rencontre de deux lacunes qui s'associent pour former une bilacune. Ce nouveau phénomène devient important dès que la concentration en lacunes est élevée, ce qui est le cas dans notre expérience.

A l'équilibre, la concentration C_2 de bilacunes est reliée à C_1 par la relation (68) :

$$C_2 = 6\, C_1^{\,2}\, e^{\frac{\mathcal{E}_{l\text{-}l}}{kT}}$$

La valeur de $\mathcal{E}_{l\text{-}l}$, énergie de liaison de la bilacune, est ici égale à 0,17 eV.

La fréquence de saut ν_2 de ce nouveau type de défaut peut être calculée comme précédemment. Pour E_m = 0,5 eV, on trouve :

$$\nu_2 = 4.10^2\ s^{-1}$$

b - <u>cinétique de guérison du cristal</u> -

Nous pouvons dès à présent décrire la cinétique de restauration du cristal de la manière suivante :

Dans un premier temps, les interstitiels se déplacent et disparaissent rapidement soit dans un piège à interstitiels (surface, dislocation ... etc) soit par recombinaison avec une lacune.

Ensuite intervient la migration des lacunes. Celles-ci, dans un grand nombre de cas, s'associent en bilacunes, plus mobiles. Le nombre de bilacunes croît rapidement et dépasse celui des lacunes.

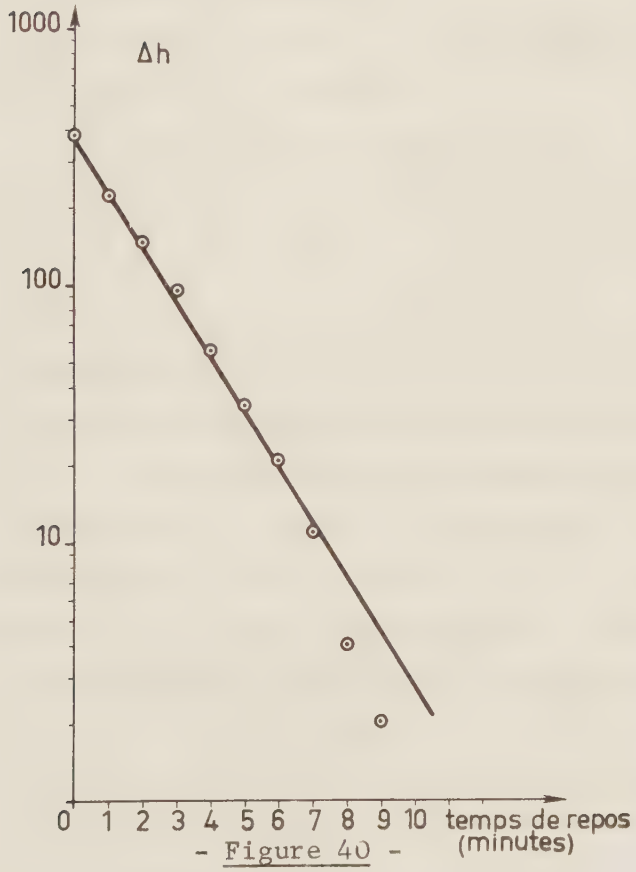
Enfin il y a migration simultanée des lacunes et des bilacunes qui s'éliminent dans des puits tels que les surfaces. Cette phase est la seule qui soit perceptible à l'expérience, car les deux premières sont beaucoup trop rapides pour cela.

Nous nous proposons d'étudier ici la cinétique d'élimination des lacunes et des bilacunes.

Le désordre né de l'irradiation et, par conséquent, le nombre de défauts présents dans le cristal à l'instant t peut être représenté, nous l'avons vu, par le paramètre :

$$\Delta h = h_o - h_t$$

La figure 40 représente les variations, en coordonnées semi logarithmiques, de Δh en fonction de t.



- Figure 40 -

Nous constatons que la courbe représentative de Log $\Delta h = f(t)$ est une droite (l'écart des deux derniers points est vraisemblablement dû à l'influence de la contamination). La cinétique de guérison peut donc être écrite sous la forme :

$$\Delta h = A\, e^{-Bt}$$

où $A = \frac{8}{\pi^2} \Delta h_o$ (Δh_o est la valeur initiale de Δh)

et $B = \pi^2 \frac{D}{d^2}$ (D est le coefficient de diffusion des défauts, et d l'épaisseur de l'objet) (68).

par suite :

$$\Delta h = \frac{8}{\pi^2} \Delta h_o\, e^{-\pi^2 \frac{D}{d^2} t}$$

La pente B de cette droite permet de connaître la valeur de D :

$$D = B \frac{d^2}{\pi^2}$$

ce qui donne : $D \# 3.10^{-13}$

Le coefficient D rend compte de la migration simultanée des lacunes et des bilacunes, son expression a été donnée par De Jong et Koelher (68) sous la forme :

$$D = \nu_\ell \, a^2 \, e^{-\frac{E_m}{kT}} \; \frac{1 + 3 \frac{\nu_2}{\nu_\ell} C_1 \, e^{\frac{E_m + \varepsilon_{\ell-\ell} - E_{m2}}{kT}}}{1 + 24 \, C_1 \, e^{\frac{\varepsilon_{\ell-\ell}}{kT}}}$$

où a est le paramètre cristallin.
Cette expression permet de calculer C_1, concentration en lacunes simples au début de la période de repos :

$$C_1 \left(\frac{24 \, D \, e^{\frac{\varepsilon_{\ell-\ell}}{kT}}}{\nu_\ell \, a^2 \, e^{-\frac{E_m}{kT}}} - 3 \frac{\nu_2}{\nu_\ell} \, e^{\frac{E_m + \varepsilon_{\ell-\ell} - E_{m_2}}{kT}} \right) = 1 - \frac{D}{\nu_1 \, a^2 \, e^{-\frac{E_m}{kT}}}$$

Avec les valeurs citées plus haut, on obtient :

$$C_1 \# 1{,}5.10^{-4}$$

La formule ci-dessus n'est valable que si l'équilibre entre les lacunes et les bilacunes est réalisé. On peut alors calculer la concentration en bilacunes C_2 à partir de la relation indiquée page 98. On trouve :

$$C_2 = 6.10^{-4}$$

Nous pouvons maintenant déterminer la concentration totale C de lacunes, (sous forme de lacunes simples ou de bilacunes) existant dans le cristal au terme du bombardement.

$$C = C_1 + 2 \, C_2$$

soit : $C = 13{,}5.10^{-4}$

Cette valeur de C est à rapprocher de celle de C_o, calculée précédemment. Rappelons que si C_o désigne la concentration de lacunes créées par l'irradiation, C représente la concentration de lacunes qui subsistent à la fin du

bombardement.

On a :

$$\frac{C}{C_o} = \frac{13,5.10^{-4}}{5.10^{-2}} = 2,7.10^{-2}$$

Nous constatons que seule une faible fraction de l'ensemble des défauts créés intervient dans le phénomène considéré ici.

c - anisotropie du phénomène -

Nous avons montré que l'élargissement des lignes de Kikuchi n'est visible que pour certaines d'entre elles. L'examen des clichés de la planche V montre que ces lignes sont situées dans une même zone du diagramme de diffraction. Nous nous proposons d'expliquer ici cette anisotropie de l'effet du bombardement.

Nous venons de voir que seule une petite fraction des défauts créés par le bombardement est responsable de l'élargissement des lignes ; les autres défauts, pour la plupart, ont été éliminés dès leur création par recombinaison du type lacune-interstitiel.

On peut expliquer l'anisotropie du phénomène en supposant que les défauts sont éliminés plus lentement dans certaines régions de l'objet. Le désordre réticulaire dans ces régions est alors important et le phénomène de diffraction dans la direction correspondante doit être perturbé.

Nous pouvons justifier l'hypothèse d'une vitesse d'élimination des défauts différente d'un endroit à l'autre de l'objet. Pour cela, nous allons considérer le phénomène des collisions successives des atomes du cristal.

L'importance de ce phénomène, dont nous faisons l'étude dans les pages qui suivent, est démontrée par les expériences réalisées à l'aide du microscope électronique à un million de volts du laboratoire.

II - INFLUENCE DES CASCADES DE COLLISIONS -

1) Généralités

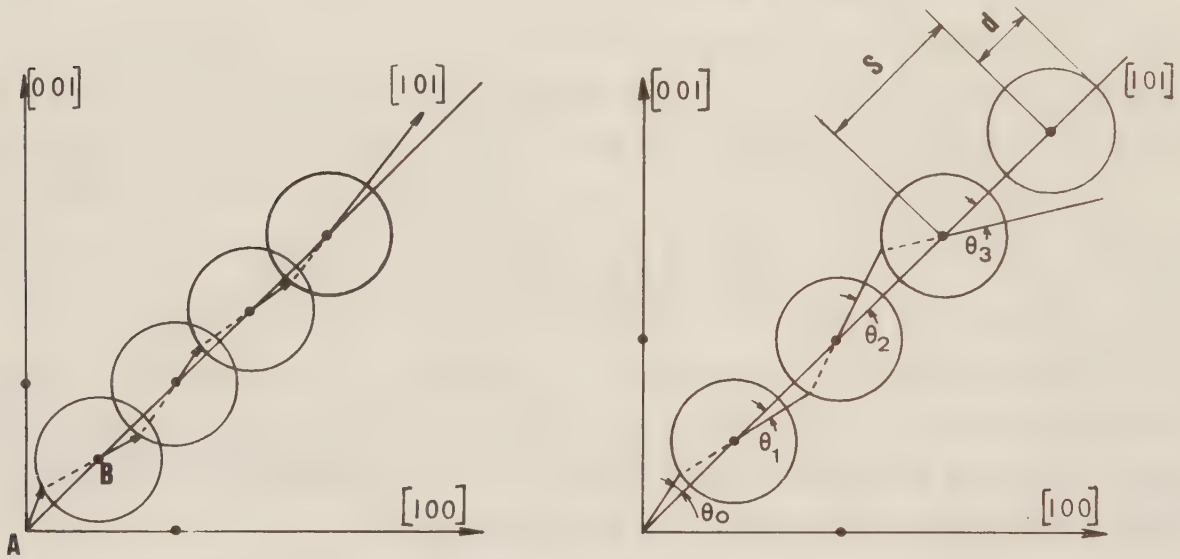
Dans le choc électron-atome, déterminons le comportement de l'atome après la collision.

L'atome A, heurté par l'électron, est projeté dans le cristal ; il possède alors une énergie T_A. Si celle-ci est suffisante, il peut, à son tour, frapper

un atome voisin B et le déloger de son site. L'énergie T_A est en général trop faible pour que A et B se placent tous deux en position interstitielle (voir tableau II). Par contre A peut prendre la place de B qui est alors projeté dans le cristal.

Au cours du choc A-B, la perte d'énergie peut être faible ; ce processus se poursuit alors et intéresse un grand nombre d'atomes.

Etudions cette "chaîne" de collisions du type atome - atome.



- Figure 41 -

Sur la figure 41 nous avons représenté une rangée ⟨101⟩ d'atomes, de même diamètre d et distants de S.

L'atome A frappe B suivant une direction faisant un angle θ_o avec la ligne des centres. B est alors éjecté suivant θ_1 dont la valeur dépend de θ_o et du rapport $\frac{S}{d}$. Si θ_o est faible, on a :

$$\theta_1 = (\frac{S}{d} - 1)\ \theta_o$$

ou

$$\theta_{n+1} = (\frac{S}{d} - 1)\ \theta_n$$

D'autre part, l'énergie dissipée au cours du choc atome-atome croît lorsque la valeur de θ augmente. Envisageons les deux cas possibles :

- $\frac{S}{d} > 2$, soit $\theta_{n+1} > \theta_n$ (voir figure 41 b). L'énergie dissipée au cours des chocs augmente rapidement ; la chaîne de collisions le long de la rangée s'achève rapidement.
- $\frac{S}{d} < 2$, soit $\theta_{n+1} < \theta_n$ (voir figure 41 a). Il y a une chaîne de collisions focalisées le long de la rangée ; chaque atome est remplacé par celui qui le heurte. La perte d'énergie par choc est faible, une telle série peut s'étendre sur plusieurs dizaines de distances atomiques (77).

Le premier atome de la chaîne, qui n'est pas remplacé, laisse à sa place une lacune. Par contre, le dernier atome éjecté ne peut se placer qu'en position interstitielle. Les deux caractéristiques d'une telle cascade de collisions sont donc :

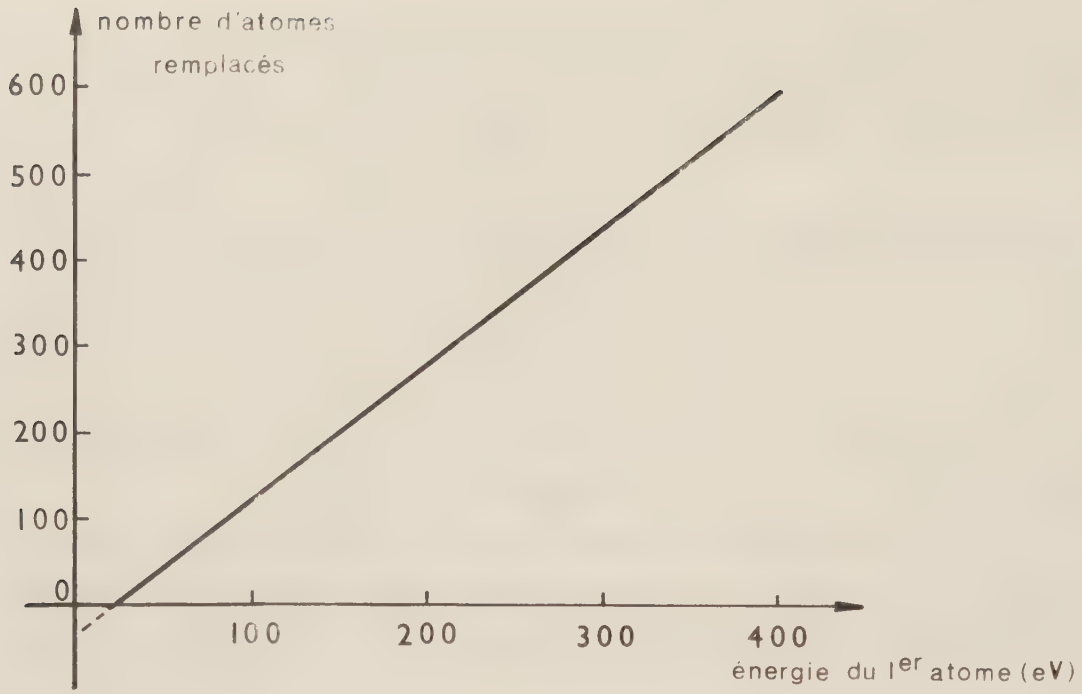
- l'existence d'une paire de Frenkel dont l'interstitiel est éloigné de sa lacune.
- tous les atomes, excepté le dernier, occupent dans le réseau un site normal différent de celui qui était le leur avant le choc. Nous les appellerons atomes "remplacés".

Remarques 1) Dans le problème du choc atome-atome, on utilise le potentiel d'interaction n° 1 (voir page 9). En effet, la plus courte distance d'approche des deux atomes est peu différente de la distance interatomique.

2) Les atomes de la rangée ne sont pas les seuls mis en cause au cours de la séquence de chocs ; les atomes voisins jouent également un rôle dans le mécanisme de focalisation. Gibson et ses collaborateurs (36) en ont tenu compte en simulant une telle séquence sur ordinateur.

Ces auteurs ont montré que, dans les métaux de structure cubique à faces centrées, les chaînes de collisions focalisées peuvent se développer suivant les directions $\langle 110 \rangle$ et, à un degré moindre, $\langle 100 \rangle$. Dans ce qui suit, pour simplifier, nous ne considèrerons que les cascades de chocs le long des rangées $\langle 110 \rangle$.

La longueur d'une telle chaîne dépend à la fois de l'énergie du premier atome heurté et de la valeur de l'angle θ_o. La courbe de la figure 42, concernant les travaux de Gibson pour $\theta_o = 0$, montre que le nombre d'atomes impliqués dans une séquence de chocs varie proportionnellement à l'énergie initiale.



- Figure 42 -

Pour calculer le nombre d'atomes "remplacés" dans le cristal irradié, il est nécessaire de connaître le nombre et l'énergie des atomes éjectés par choc électron-atome dans les directions $\langle 110 \rangle$.

La section efficace pour qu'un atome soit éjecté avec une énergie comprise entre T et $T + dT$ est donnée par la formule [6] :

$$\frac{d\sigma}{dT} = \pi \left(\frac{Z e^2}{eV}\right)^2 (1 - \beta) \frac{T_m}{T^2} \left[1 - \beta \frac{T}{T_m} + \pi\alpha\beta \left\{\left(\frac{T}{T_m}\right)^{1/2} - \frac{T}{T_m}\right\}\right]$$

Cherchons l'expression de la section efficace de déplacement suivant une direction faisant avec la direction incidente un angle compris entre φ et $\varphi + d\varphi$.

On a : $$T = T_m \cos^2\varphi$$

$$dT = -T_m \sin 2\varphi \, d\varphi$$

Par suite, en remplaçant les constantes par leur valeur :

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = \left(\frac{Z e^2}{eV}\right)^2 (1 - \beta^2) \frac{\sin\varphi}{\cos^3\varphi} \left[1 - \beta^2 \cos^2\varphi + \frac{\pi}{137} Z \beta \cos\varphi (1 - \cos\varphi)\right]$$

Le nombre n_φ d'atomes chassés suivant la direction faisant l'angle φ avec la direction incidente a donc pour valeur :

$$n_\varphi = \Phi\, n_2\, t\, \frac{d\sigma}{d\varphi}$$

où Φ est le flux d'électrons incidents, n_2 le nombre d'atomes par unité de volume de la cible et t la durée de l'irradiation.

Ces atomes sont dotés d'une énergie T qui dépend de φ . Le nombre n'_r de remplacement que chacun d'eux est capable d'engendrer est fonction de T, et nous est donné par la courbe de la figure 42.

$$n'_r = k\,T + b$$

où k est la pente de la droite ($k = 1{,}6$) et b l'ordonnée à l'origine ($b = -34$). soit :

$$n'_r = k\,T_m \cos^2\varphi + b$$

Le nombre total n_r d'atomes remplacés au cours de cascades de chocs suivant $\langle 110 \rangle$ est donc égal au produit du nombre n_φ d'atomes projetés suivant cette direction, par le nombre n'_r de remplacements que chacun d'eux a engendré :

$$n_r = n_\varphi \cdot n'_r$$

ou :

$$n_r = 5.10^{-25}\, \Phi\, n_2 t\, Z^2\, \frac{1-\beta^2}{\beta^4}\, \frac{\sin\varphi}{\cos^3\varphi} \left[1 - \beta^2\cos^2\varphi + \frac{\pi Z \beta}{137}\cos\varphi\,(1-\cos\varphi)\right]\left[kT_m\cos^2\varphi + b\right]$$

La connaissance de n_r nous renseigne sur l'importance des cascades de collision pour une direction d'irradiation déterminée. Pour calculer n_r, il suffit de connaître la valeur des angles que forment les rangées $\langle 110 \rangle$ du cristal avec cette direction d'irradiation.

2) Perturbation du diagramme de Kikuchi

Reprenons l'étude de l'évolution du diagramme de Kikuchi d'un échantillon d'aluminium irradié par des électrons d'énergie 300 kev.

Les atomes chassés de leur site par le choc des électrons possèdent une énergie faible (voir page 93). Dans le cas général, ils ne peuvent pas s'éloigner suffisamment de leur lacune pour échapper à son champ de contrainte : il y a alors recombinaison spontanée de la lacune et de l'interstitiel. Les effets de l'irradiation sont alors inobservables.

Par contre, lorsque l'un des atomes est éjecté suivant une rangée ⟨110⟩, nous venons de voir que la distance séparant la lacune de l'interstitiel peut être grande. Cet éloignement diminue la probabilité d'annihilation de la paire de Frenkel par recombinaison spontanée des deux éléments qui la composent. Les lacunes ont ici une durée de vie suffisante pour contribuer à la perturbation de l'édifice cristallin.

On comprend alors pourquoi on peut avoir des régions de l'objet entourant un axe ⟨110⟩ où le désordre réticulaire à la fin de l'irradiation est particulièrement important. Dans ces zones, le phénomène de diffraction des électrons sera nécessairement perturbé.

3) MISE EN DESORDRE D'UN ALLIAGE NI_3M_n ORDONNE

a - généralités -

α - Influence de l'irradiation sur un alliage ordonné

Le bombardement électronique peut entraîner, outre la formation de paires de Frenkel, une redistribution des atomes dans le réseau cristallin, qui a deux origines différentes

- l'atome interstitiel peut se recombiner avec une lacune rencontrée au cours de sa migration dans le cristal. Il y a alors disparition de la paire de Frenkel ; le résultat du bombardement est de placer cet atome dans une nouvelle position due au seul hasard, et différente du site originel.

- dans une cascade de chocs focalisés, chaque atome est remplacé par celui qui le précède dans la rangée concernée ; ici, le nombre d'atomes remplacés est beaucoup plus élevé que le nombre d'atomes déplacés en position interstitielle.

Considérons l'influence de ce phénomène de redistribution des atomes du réseau sur les images observées en microscopie électronique.

Dans la plupart des cas, métaux purs ou alliages désordonnés, la place occupée par les atomes est indifférente. Par contre, lorsque le corps étudié

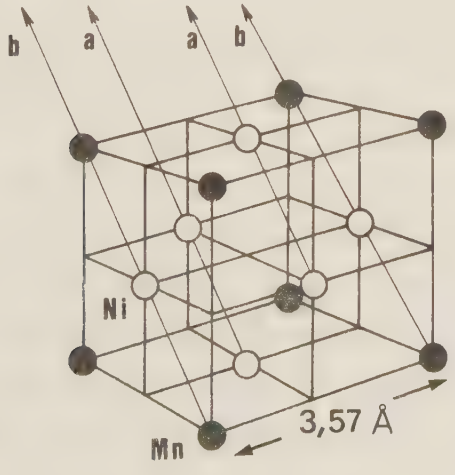
est un alliage parfaitement ordonné, la place de chaque sorte d'atomes prend une importance capitale.: tout changement entraîne une diminution du degré d'ordre de l'alliage. Si le nombre de remplacements d'atomes est élevé, l'influence de l'irradiation sur le degré d'ordre doit être très marquée.

Remarque : Les défauts ponctuels créés par l'irradiation et l'énergie apportée au réseau par le faisceau électronique favorisent la diffusion des atomes au sein du cristal : ceux-ci se déplacent pour occuper les positions les plus stables, qui sont celles de l'état ordonné. Ainsi, dans certains cas, une irradiation pourrait entraîner une augmentation de l'ordre de l'alliage qui, à l'origine, se trouverait dans l'état désordonné. Nous n'étudierons pas ce phénomène.

β - Degré d'ordre d'un alliage - Superdislocations

Si les atomes A et B d'un alliage AB sont répartis au hasard dans le cristal, cet alliage est dans un état désordonné. Si A et B occupent des places dont la distribution n'est plus due au hasard mais suit une loi périodique, l'alliage est parfaitement ordonné.

Pour cette expérience, nous avons choisi le Ni_3Mn (28), dont la mise en ordre a fait l'objet d'une étude dans le laboratoire. Ce corps cristallise dans le système cubique à faces centrées : imaginons un cube dont les sommets sont occupés par des atomes de manganèse. Le centre des faces (100), (010) et (001) est occupé par un atome de nickel ; chacun d'eux sert d'origine à un réseau cubique simple, composé uniquement de nickel, et dont les vecteurs de translation sont ceux du cube de manganèse (voir figure 43).



- Figure 43 -

On obtient ainsi la représentation d'un cristal de Ni_3Mn parfaitement ordonné, composé de quatre réseaux cubiques imbriqués les uns dans les autres. Cet alliage fait partie de la classe d'ordre notée $L\,1_2$.

En dehors des deux états extrêmes, désordonné ou parfaitement ordonné, un alliage peut se trouver dans un état intermédiaire et être partiellement ordonné. Le degré d'ordre à longue distance de cet alliage est caractérisé par le paramètre S, que

l'on définit comme suit :

$$S = \frac{p - r}{1 - r}$$

où p est la probabilité pour qu'un site réservé à un atome A dans l'état ordonné soit occupé par un atome A,
r est le rapport du nombre d'atomes A au nombre total d'atomes de l'alliage. Dans le Ni_3Mn, et pour le nickel r = 0,75 ; pour le manganèse, r = 0,25.

Parmi les différentes méthodes utilisables pour déterminer le degré d'ordre S, il en est une particulièrement bien adaptée à la microscopie électronique : il s'agit de la mesure de la distance entre les deux composantes d'une superdislocation.

Une superdislocation est composée de deux dislocations de même signe, séparées par une paroi d'antiphase. Deux forces de sens contraire agissent sur les composantes d'une superdislocation : d'une part une force de répulsion due à l'identité de leur signe, d'autre part une force d'attraction créée par la paroi d'antiphase qui les unit, et qui tend à diminuer de surface.

La distance entre les deux composantes varie si l'on modifie l'une ou l'autre de ces forces. L'énergie de paroi d'antiphase dépendant du degré d'ordre de l'alliage, une modification de S entraîne une variation de cette distance. En première approximation, elle varie suivant une loi en S^{-2}.

b - <u>techniques expérimentales</u> -

L'alliage ordonné Ni_3Mn, de symétrie Ll_2, cristallise comme le cuivre dans la structure cubique à faces centrées . Les masses atomiques du nickel (M=58) et du manganèse (M=55) diffèrent peu de celles du cuivre (M=63). Par analogie avec les résultats déjà cités pour le cuivre (36), on peut s'attendre avec le Ni_3Mn à de longues chaînes de remplacements suivant les rangées $\langle 110 \rangle$.

Nous avons fait subir à des échantillons stoechiométriques un recuit d'une durée de 280 heures, à la température de 425°C. Bien que les dimensions des domaines obtenus après un tel traitement soient trop faibles pour en permettre l'observation au microscope électronique, nous savons par des études menées antérieurement au laboratoire (70) que le degré d'ordre à longue distance S est très voisin de 1. Dans ce qui suit, nous considèrerons que S = 1 (27).

Ces échantillons sont ensuite écrouis à la machine de traction, afin d'y introduire une densité convenable de dislocations. Les meilleurs résultats ont été obtenus après une traction de 6,3 %.

Nous avons enfin aminci électrolytiquement les lames de Ni_3Mn ainsi préparées pour les rendre observables au microscope électronique.

La tension d'accélération des électrons est ici de 1200 kV. Après avoir fixé le débit de la haute tension à sa valeur minimale : 0,1 μA, nous explorons l'objet et choisissons une plage présentant des superdislocations bien visibles. Nous photographions alors cette plage en champ clair, puis en champ sombre, ainsi que le diagramme de microdiffraction correspondant.

Nous portons ensuite le débit de la haute tension à la valeur de 5 μA, et nous l'y maintenons pendant une minute afin d'irradier l'objet.

Nous ramenons enfin le débit de la haute tension à sa valeur initiale et nous prenons la même série de clichés que précédemment.

La comparaison des diagrammes photographiés avant et après irradiation nous permet de vérifier que l'orientation de la feuille de Ni_3Mn n'a pas changé au cours de l'expérience.

Le flux d'électron n'a pas été mesuré au cours de cette manipulation. par d'autres expériences, on peut estimer que sa valeur maximale est proche de 10^{19} électrons.cm^{-2}.s^{-1}.

c - observation au microscope électronique 1,2 MV -

Les résultats diffèrent sensiblement d'une expérience à l'autre, quand on modifie l'orientation des grains irradiés. Examinons les clichés obtenus pour les deux orientations différentes $\{110\}$ et $\{532\}$.

- Orientation $\{110\}$ (voir les clichés a, b, c et d de la planche VI)

Les clichés a et b représentent respectivement les photographies de l'objet en champ clair et en champ sombre avant l'irradiation ; c représente la même région de l'objet après irradiation (champ clair) et d le diagramme de microdiffraction.

On peut voir sur le cliché VI b que le contraste oscillant est identique au voisinage des surfaces pour les deux composantes A et B des dislocations doubles. A et B sont donc de même signe et constituent une superdislocation.

PLANCHE VI — Mise en désordre d'un alliage ordonné

a, b, c et d) orientation $\{110\}$. La distance entre les composantes A et B des superdislocations est accrue par l'irradiation.

e, f et g) orientation différente de $\{110\}$. L'écartement des composantes d'une superdislocation n'est pas modifié par l'irradiation.

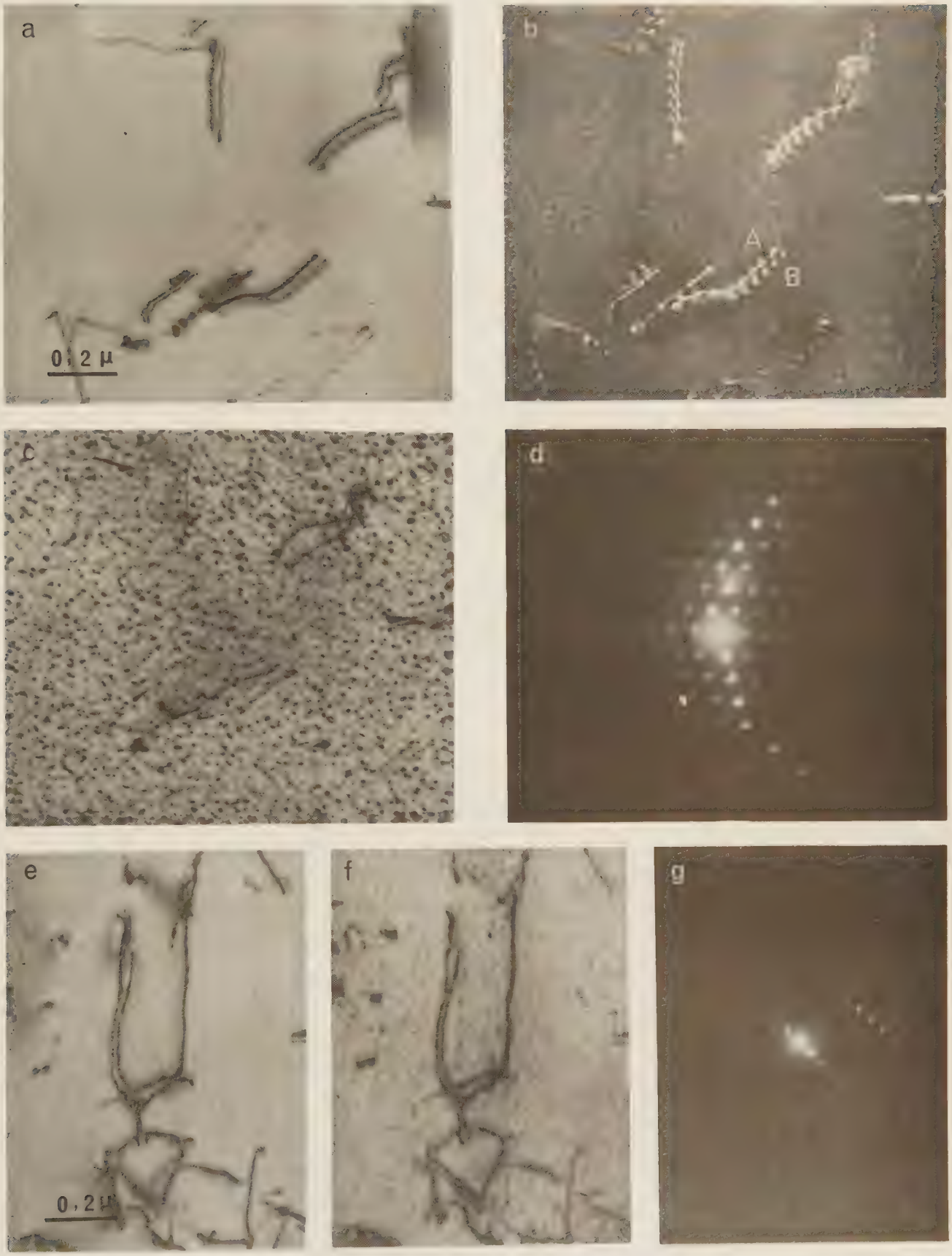


PLANCHE VI

En comparant les images obtenues en champ clair avant, puis après, l'irradiation, on peut en déduire les effets de cette irradiation :

1 - apparition d'une forte densité de points noirs,

2 - accroissement de la distance entre les composantes A et B de la superdislocation. La nouvelle distance d'équilibre est minimale au voisinage des surfaces ; sa valeur maximale peut être trois fois supérieure à celle de l'écartement initial. D'après ce que nous avons dit précédemment, cela correspond à un degré d'ordre S voisin de 0,6.

- Orientation différente de $\{110\}$

Les clichés e et f de la planche VI représentent une plage de l'objet dont l'orientation est voisine de $\{532\}$. Signalons que cette orientation, déterminée à partir du diagramme de points obtenu, n'est définie qu'en première approximation : le diagramme obtenu ne permet pas d'atteindre une précision supérieure à une dizaine de degrés.

La comparaison des deux images obtenues en champ clair avant puis après l'irradiation permet de dégager les observations suivantes :

1 - le nombre de points noirs est beaucoup moins important que précédemment,

2 - l'écartement des composantes des superdislocations est pratiquement le même avant et après le bombardement.

Essayons d'interpréter ces résultats.

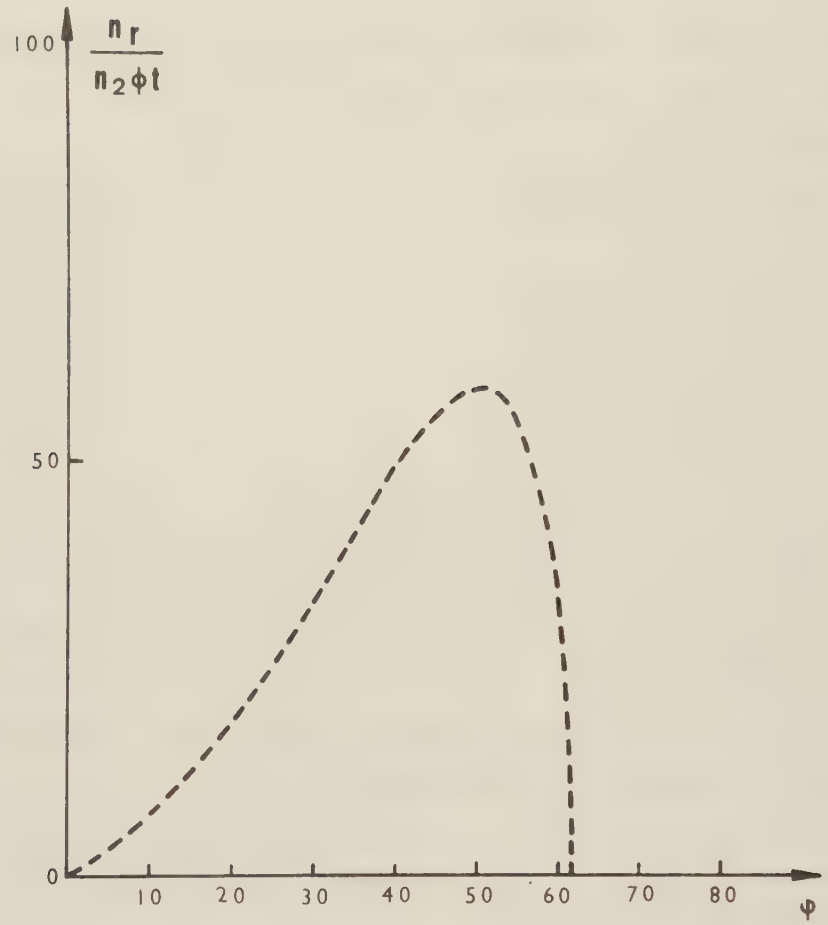
d - interprétation des résultats -

α - nombre de remplacements

Nous pouvons calculer le nombre d'atomes remplacés n_r dans une rangée $\langle 110 \rangle$ faisant l'angle φ avec la direction d'irradiation à partir de l'équation de la page 105 .

On trouvera sur la figure 44 la courbe de variation de la fonction $\frac{n_r}{\Phi n_2 t} = f(\varphi)$, dans le cas du nickel irradié par des électrons d'énergie 1,2MeV.

Nous constatons que le maximum de remplacements est obtenu pour une valeur de l'angle φ voisine de 55°. Soulignons que le cristal comporte plusieurs directions $\langle 110 \rangle$: $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}01]$ etc ... Le nombre exact d'atomes remplacés ne peut être calculé qu'en tenant compte des différents angles formés par ces rangées avec la direction d'irradiation.

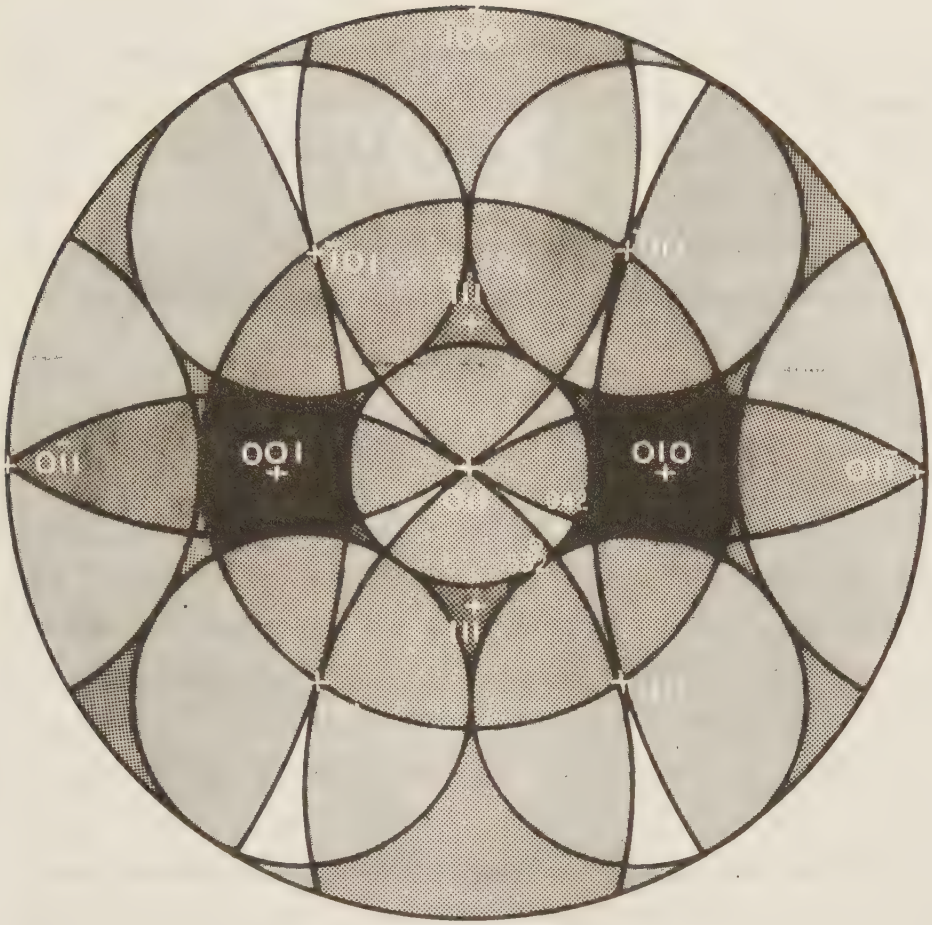


- Figure 44 -

Pour connaître rapidement la valeur de tous ces angles, nous appliquons la méthode de la projection stéréographique. Sur la figure 45, nous avons représenté la projection stéréographique du cristal de Ni_3Mn suivant l'axe $[110]$.

Autour de chaque point représentant une rangée du type $\langle 110 \rangle$, nous avons figuré en gris une couronne, lieu des points représentant les directions faisant avec $\langle 110 \rangle$ un angle compris entre 30° et 60°. Les régions du diagramme appartenant à plusieurs couronnes apparaissent en gris plus foncé.

On obtient le maximum de remplacements suivant une direction $\langle 110 \rangle$ si le point représentatif I de la direction d'irradiation est situé dans la couronne correspondante. D'autre part, le nombre de remplacements réalisé dans tout le cristal est maximum si I appartient au plus grand nombre possible de couronnes. Sur la figure 45, I doit être situé dans une zone foncée.



Les indices représentent des directions cristallographiques

- Figure 45 -

La projection stéréographique permet donc de voir rapidement quelles sont les directions d'irradiation les plus favorables à la création d'un nombre élevé de remplacements. Elle permet également de mesurer avec une précision suffisante les angles formés par la direction d'irradiation avec les rangées $\langle 110 \rangle$. En se reportant à la courbe de la figure 44, on en déduit alors le nombre de remplacements que l'on doit obtenir.

Prenons pour exemple les deux orientations utilisées dans notre expérience: $[110]$ et $[532]$. On voit tout d'abord que l'orientation $[110]$ appartient à quatre couronnes différentes ; le nombre de remplacements doit être élevé, ce qui est en bon accord avec l'expérience.

Le point représentant l'orientation $[532]$ appartient à deux couronnes : le nombre de remplacements que l'on peut calculer, plus faible que pour $[110]$, est néanmoins supérieur à ce qu'indique l'expérience. Ce désaccord entre la

théorie et l'expérience disparaîtrait si la direction d'irradiation appartenait à une seule couronne, comme la direction [942] qui fait un angle de quelques degrés avec la rangée [532] (voir figure 45). L'imprécision déjà notée sur la détermination de l'orientation du cristal et les résultats de l'expérience nous conduisent à dire que la direction réelle d'irradiation est [942].

Les angles que forment ces deux directions avec les rangées ⟨110⟩ du cristal sont :

[110] : 60°, 60°, 60°, 60°
[942] : 40°

En se reportant à la figure 44, on trouve :

$$[110] \quad : \quad \frac{n_r}{n_2 \Phi t} = 170$$

$$[942] \quad : \quad \frac{n_r}{n_2 \Phi t} = 60$$

Soit $C_r = \frac{n_r}{n_2}$ la concentration d'atomes remplacés. Pour une valeur de $\Phi = 10^{19}$ électrons.cm^{-2}.s^{-1} et pour $t = t_1 = 60$ s, on trouve pour chaque direction :

$$[110] \quad : \quad C_r \# 1$$

$$[942] \quad : \quad C_r \# 0{,}3$$

- mise en désordre

Remarquons tout d'abord que toutes les rangées ⟨110⟩ ne sont pas identiques. En effet nous pouvons en distinguer deux sortes (voir figure 43) : celles ne contenant que des atomes de nickel, appelées ⟨110⟩ a, et celles, en nombre égal, contenant alternativement des atomes de nickel et des atomes de manganèse, désignées par ⟨110⟩ b.

Nous avons représenté sur le tableau suivant la disposition des atomes avant, puis après irradiation, pour ces deux sortes de rangées :

$\langle 110 \rangle_a$	avant irrad.	.... Ni	Ni	Ni	.....	Ni	Ni	.....	
	après irrad.	.. lacune	Ni	Ni	Ni	.....	Ni	interstitiel	..
$\langle 110 \rangle_b$	avant irrad.	.... Mn	Ni	Mn	.....	Mn	Ni	.....	
	après irrad.	.. lacune	Mn	Ni	Mn	.....	Mn	interstitiel	..

n'_r atomes remplacés

On constate que toutes les chaines produisent une paire de Frenkel. On peut observer le regroupement de certains de ces défauts ponctuels sous la forme de points noirs. Par contre, seul le remplacement des atomes de nickel par des atomes de manganèse (et inversement) suivant les rangées $\langle 110 \rangle_b$ conduit à une diminution de la valeur du degré d'ordre S et donc à un écartement des composantes des superdislocations. Le nombre des remplacements qui contribuent à la variation de S est donc égal à la moitié du nombre total de remplacements.

Les rangées $\langle 100 \rangle$ ne contiennent qu'une seule sorte d'atomes, nickel ou manganèse. Les remplacements suivant $\langle 100 \rangle$ n'affectent par conséquent pas la valeur de S. Ceci justifie la simplification que nous avons faite en négligeant les remplacements suivant cette direction.

Lors du remplacement d'atomes suivant une direction $\langle 110 \rangle_b$, deux cas se produisent : ou bien il y a eu mise en désordre d'atomes précédemment en ordre, ou bien mise en ordre d'atomes préalablement désordonnés (2).

La probabilité de mise en désordre d'un atome de nickel, par exemple, par un nombre dn de remplacements, s'écrit :

$$p\,(1 - r)\,dn.$$

p et r ont été définis plus haut.

De même la probabilité de mise en ordre d'un atome de nickel par un nombre dn de remplacements s'écrit :

$$(1 - p)\,r\,dn$$

La variation dp du nombre d'atomes en ordre, due à dn, est donc :

$$dp = r(1 - p) - p(1 - r)\,dn$$

$$dp = -(p\,r)\,dn$$

Le degré d'ordre S est défini par :

$$S = \frac{p - r}{1 - r}$$

soit $$dS = \frac{dp}{1 - r}$$

En remplaçant dp par la valeur trouvée ci-dessus, il vient :

$$dS = - \frac{p-r}{1-r} dn$$

ou encore $$dS = - S\, dn$$

dn est le nombre de remplacements efficaces par atome et par unité de temps :

$$dn = \frac{1}{2} \frac{n_r}{n_2 \Phi t_1} \Phi\, dt$$

soit : $$dn = \frac{Cr}{2\, t_1}\, dt$$

où t_1 et C_r ont les valeurs indiquées précédemment. On peut donc écrire :

$$\frac{dS}{S} = - \frac{C_r}{2\, t_1}\, dt$$

soit : $$S = S_o \exp - \frac{C_r\, t}{2\, t_1} .$$

Si nous reprenons les valeurs de C_r citées plus haut et pour les deux directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 952 \rangle$, nous obtenons :

$\langle 110 \rangle$ $\quad S = e^{-0,5} = 0,60$

$\langle 952 \rangle$ $\quad S = e^{-0,15} = 0,86$

La valeur de S théorique ainsi trouvée pour la direction $\langle 110 \rangle$ est en parfait accord avec la valeur expérimentale (S = 0,6) que nous avons mentionnée plus haut.

4) Formation des boucles de dislocation

a - influence de l'orientation -

La probabilité pour qu'une paire de Frenkel ne soit pas annihilée par recombinaison de la lacune et de l'interstitiel dépend de la distance qui les sépare. Or, nous avons vu que cette distance est liée à l'importance du phénomène de collisions successives. Par suite, le nombre de défauts ponctuels libres dans le cristal à la fin d'une irradiation croît avec le nombre de remplacements d'atomes ayant eu lieu, et, par conséquent, dépend de l'orientation de la direction d'irradiation par rapport aux axes cristallographiques de la cible.

Les défauts ponctuels libres dans le cristal se regroupent dans les boucles de dislocation : le diamètre de ces boucles varie donc avec la direction d'irradiation.

Cet effet peut être constaté sur les photographies VII a et b, où l'on voit en champ sombre deux grains voisins de la même lame d'aluminium, orientés différemment, ayant subi la même irradiation de dix minutes par des électrons d'énergie 1 MeV. Le diamètre des boucles apparaît plus grand sur le cliché a que sur le cliché b.

b - évolution des défauts au cours de l'irradiation -

Nous avons regroupé sur la planche VII les clichés correspondant à la même zone d'une lame d'aluminium irradiée par des électrons d'énergie 1 MeV.

Le cliché c a été pris avant l'irradiation, les clichés d, e et f après respectivement 5, 10 et 20 minutes de bombardement.

L'effet de l'irradiation se traduit tout d'abord par l'apparition d'une forte densité de points noirs (d). Ensuite, sur la photographie e, ces points noirs se transforment pour la plupart en boucles de dislocation nettement formées. La photographie f montre des boucles de diamètre plus grand, mais en nombre moins élevé : certains petits amas se sont désagrégés au profit d'amas plus gros, suivant un processus que nous avons déjà constaté pour l'oxyde de béryllium, et qui est destiné à minimiser la distorsion du réseau cristallin.

On remarquera sur le cliché f de la planche VII et sur la planche VIII que certaines boucles apparaissent de face, d'autre de profil mais suivant deux orientations différentes. Nous pouvons supposer que le rassemblement des interstitiels ou des lacunes a lieu parallèlement aux plans $\{100\}$ du cristal.

PLANCHE VII - Aluminium irradié par des électrons d'énergie 1 MeV .

a et b - Le diamètre des boucles dépend de la direction d'irradiation .

c,d,e et f - croissance des boucles de dislocation .

PLANCHE VIII - Aluminium irradié par des électrons d'énergie 1 MeV .
Boucles de dislocation obtenues aprés vingt minutes de bombardement .

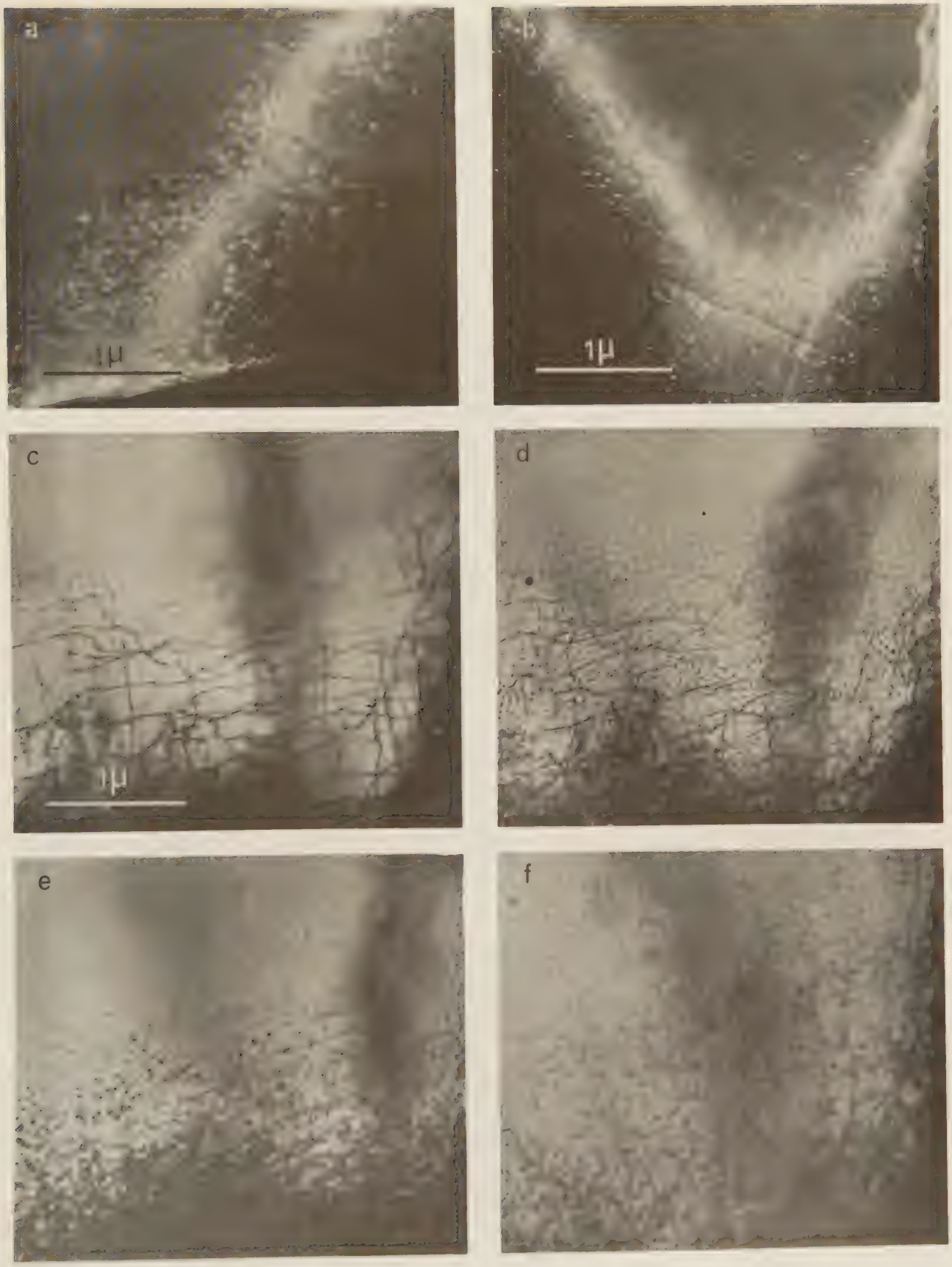


PLANCHE VII

PLANCHE VIII

III - INFLUENCE DE LA CANALISATION DES ONDES DE BLOCH -

1) Généralités

Nous avons supposé jusqu'ici que les électrons incidents étaient répartis régulièrement dans le faisceau du microscope. Or, s'il en est ainsi dans le vide, il peut en être différemment dès que ces électrons pénètrent dans un milieu cristallisé.

Soit δ le diamètre de la section efficace de déplacement et b le paramètre d'impact. Nous savons qu'il y a déplacement de l'atome si $b < \frac{\delta}{2}$. Il est donc important de connaître la position des électrons relativement aux atomes de la cible. Cela nous a conduit à étudier un nouveau phénomène, la canalisation des ondes de Bloch.

Rappelons tout d'abord brièvement la théorie de la canalisation des ondes de Bloch par les plans ou les rangées atomiques (43). On considère ici l'électron du point de vue ondulatoire : dans ce cas, l'intensité en un point du cristal de l'onde associée à l'électron nous renseigne sur la densité électronique du faisceau et, par conséquent, sur le flux d'électrons en ce point.

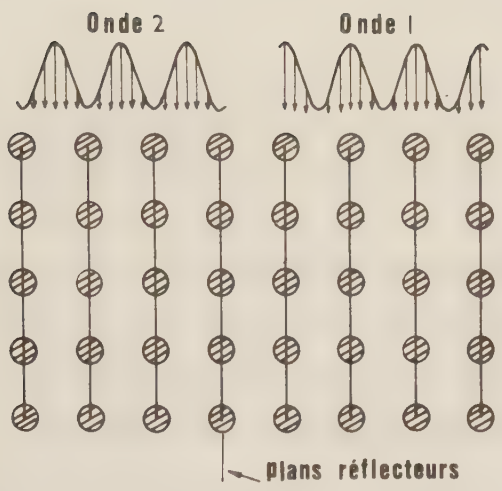
Lorsque le faisceau incident frappe les plans atomiques, sous l'incidence de Bragg exacte, il apparaît à l'intérieur du cristal un système d'ondes stationnaires de la forme :

$$\exp\left[2\,i\pi\,\vec{k}\,.\,\vec{r}\right] + \exp\left[2\,i\pi\,(\vec{k}+\vec{g})\,.\,\vec{r}\right].$$

où $\vec{g}$ est un vecteur du réseau réciproque, normal au plan diffractant.

Dans le cas de la théorie dynamique à deux faisceaux, on considère que l'onde associée à l'électron se compose uniquement de deux ondes de Bloch qui diffèrent par la valeur de $\vec{k}$. Elles sont représentées sur la figure 46. Nous avons tracé sur cette figure les plans atomiques diffractants ainsi que la répartition de l'intensité électronique portée par chaque onde (43).

La direction de propagation de chaque onde de Bloch est située dans un plan parallèle aux plans atomiques. L'onde 1 présente ses maximums sur les plans réticulaires, et l'onde 2 entre les plans réticulaires. Les ondes 1 et 2 qui composent la fonction d'onde représentative de l'électron incident sont dites "canalisées" par les plans atomiques.



- Figure 46 -

Appelons Δ la distance du maximum de l'onde de Bloch au plan des atomes. Pour l'onde 1, $\Delta < \frac{\delta}{2}$; elle est donc responsable, notamment, du déplacement des atomes par choc élastique. Par contre, pour l'onde 2, $\Delta > \frac{\delta}{2}$: cette onde est peu absorbée par le cristal. Elle est responsable du phénomène de transmission anormale. Lorsque les électrons incidents ont une énergie élevée, de l'ordre de 1 MeV, la théorie à deux faisceaux ne suffit plus : il faut alors faire appel au calcul plus complet faisant intervenir plusieurs faisceaux.

Les solutions de l'équation de Schroedinger sont des ondes de Bloch de la forme :

$$\psi(\vec{r}) = b(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_g C_g(\vec{k}) \exp\left[2 i \pi (\vec{k} + \vec{g}) . \vec{r}\right]$$

où les vecteurs d'onde $\vec{k}$ diffèrent les uns des autres par leur composante suivant la normale à la surface.

La fonction d'onde associée à l'électron qui traverse le cristal est une combinaison linéaire de n ondes de Bloch :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{n} \psi^{(j)} b^{(j)}(\vec{k}^{(j)}, \vec{r})$$

où $\psi^{(j)}$ est le coefficient d'excitation de l'onde (j).

Les directions de propagation des ondes de Bloch sont toujours situées dans des plans parallèles aux plans atomiques, mais dans des régions différentes de l'objet, comme dans le modèle simplifié à deux ondes.

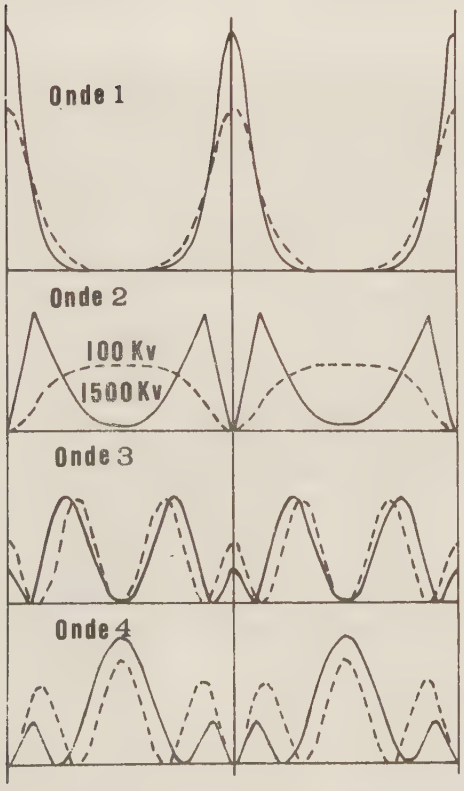
Lorsque le diagramme de diffraction est essentiellement composé de taches disposés suivant une rangée (réflections systématiques), le potentiel interne du cristal peut être considéré comme périodique suivant une seule direction.

La canalisation est alors effectuée par les plans atomiques, comme dans le modèle à deux faisceaux de la figure 46.

Lorsque le diagramme comprend plusieurs rangées de points, le potentiel interne doit être considéré comme périodique suivant deux directions. La canalisation est alors due aux rangées atomiques et non plus aux plans atomiques.

L'importance de chacun des deux types de canalisation des ondes de Bloch dépend du corps étudié, de l'énergie des électrons incidents et de l'orientation du faisceau d'électrons par rapport aux axes cristallographiques de la cible.

Nous montrons sur la figure 47 le profil de la densité électronique correspondant aux quatre premières ondes de Bloch, pour deux valeurs de l'énergie des électrons , 0,8 MeV (courbes en pointillés) et 1,5 MeV (courbes en traits pleins), dans le cas de la canalisation par les plans 111 d'un cristal de cuivre. Les traits verticaux indiquent la position des plans atomiques. Ces courbes ont été tracées en faisant intervenir la théorie à dix faisceaux (43).



- Figure 47 -

Lorsque l'énergie des électrons ne dépasse pas 1 MeV, les ondes 3 et 4 sont généralement très peu excitées.

On constate sur la figure 47 que seules les ondes 1 et 3 sont telles que $\Delta < \frac{\delta}{2}$: c'est donc l'onde 1 qui peut créer des déplacements par choc élastique.

La conclusion la plus importante que nous pouvons tirer de l'examen de la figure 47 est que si l'on se limite aux deux premières ondes qui sont les plus excitées, le flux d'électrons passant à proximité des atomes ($\Delta < \frac{\delta}{2}$) est supérieur au flux moyen Φ d'électrons portés par le faisceau.

Le nombre de défauts de Frenkel créés par l'irradiation doit être par conséquent plus élevé lorsque les conditions

nécessaires à la canalisation sont réalisées. Les calculs effectués par certains auteurs (44, 54) montrent que ce nombre peut être alors multiplié par 3.

2) Résultats expérimentaux

La planche IX montre l'effet des deux types de canalisation sur la production de défauts ponctuels. Dans les deux cas, l'énergie des électrons incidents est de 1 MeV.

a - canalisation par les plans atomiques (clichés a et b) -

L'objet observé est une lame d'aluminium d'épaisseur voisine de 4000 Å. Nous avons choisi une plage contenant un contour d'extinction de bas indice. Dans ce contour, les conditions nécessaires à la canalisation plane sont réalisées. Nous avons irradié l'objet pendant 5 minutes, puis nous l'avons incliné pour déplacer légèrement le contour d'extinction (cliché b).

On constate sur le cliché b que le nombre de défauts est beaucoup plus élevé d'un côté du contour que de l'autre : ce maximum de défauts correspond à la région occupée par le contour pendant l'irradiation.

Il faut noter que le contraste des défauts est identique de part et d'autre de ce contour ; la variation visible des défauts n'est donc pas due au manque de contraste sur une plage particulière de l'objet.

b - canalisation par les rangées atomiques -

Il s'agit ici d'un cristal de cuivre, d'épaisseur voisine de 3000 Å, irradié pendant 10 minutes. Les conditions nécessaires à l'établissement de la canalisation par les rangées atomiques sont remplies au centre de la figure de pôle (cliché c). Après le bombardement, nous avons incliné l'objet pour déplacer cette figure de pôle dont l'emplacement primitif est marqué par une série de points noirs (cliché d). La création de défauts ponctuels a bien été plus efficace à l'endroit où la canalisation est possible.

=-=-=-=-=

PLANCHE IX — Influence de la canalisation des ondes de Bloch par les plans atomiques (clichés a et b) et par les rangées atomiques (clichés c et d).

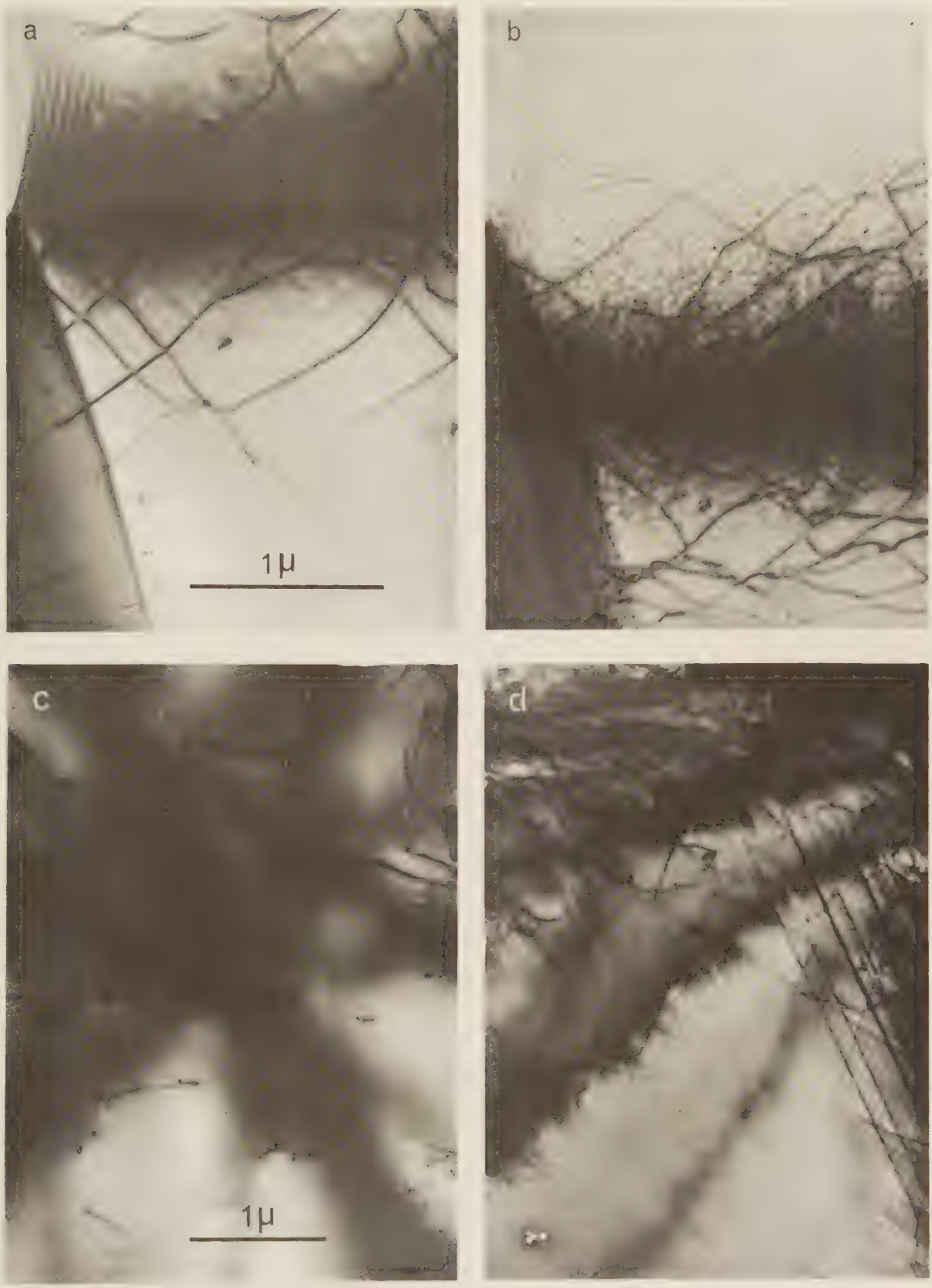


PLANCHE IX

- C O N C L U S I O N -

Le faisceau d'un microscope électronique peut créer des défauts réticulaires dans l'échantillon examiné : l'étude de la formation et de l'évolution de ces défauts a fait l'objet de ce travail.

Le mécanisme de création des paires de Frenkel pendant le bombardement électronique n'est pas le même pour les microscopes à 100 kilovolts et pour les microscopes à très haute tension : ces deux cas ont été traités séparément.

Les électrons du faisceau d'un microscope électronique 100 kV peuvent entraîner par choc ionisant le déplacement d'atomes dans les corps à liaisons ioniques. Nous avons expliqué l'efficience de ce mécanisme et les modifications de l'aspect du cristal au cours de l'observation, par l'existence d'un champ électrique interne de grande valeur. Un tel champ électrique doit apparaître dans un objet isolant placé sous le faisceau d'un microscope électronique dans des conditions analogues à celles de nos expériences.

Nous avons étudié en détail le regroupement des interstitiels sous forme d'amas plans. Les dimensions et la disposition de ces amas dans le cristal dépendent à la fois de la température d'irradiation et de l'action de contraintes, d'origine élastique ou électrostatique, causées par la présence d'autres défauts.

Dans le cas des microscopes électroniques fonctionnant sous très haute tension, le déplacement des atomes de la cible est dû au choc élastique des électrons incidents : la plupart des métaux sont susceptibles d'être endommagés. La construction des microscopes à un million de volts, ou plus, accroît considérablement l'intérêt du problème des défauts créés par irradiation électronique dans les solides.

Pour mettre en évidence la perturbation du réseau cristallin par l'irradiation, nous avons étudié les modifications d'un diagramme de Kikuchi, et défini la nature et le nombre des défauts responsables de cette évolution.

Les chaînes de collisions focalisées suivant les rangées denses du cristal influent sur le nombre et le diamètre des boucles de dislocation formées. En agissant également sur la redistribution des atomes dans le cristal, elles modifient le degré d'ordre d'un alliage ordonné.

Dans le phénomène de canalisation des ondes de Bloch, les hypothèses théoriques sont en bon accord avec nos expériences ; le caractère ondulatoire de l'électron incident permet alors de justifier le nombre accru des défauts observés dans certaines conditions.

La densité de défauts créés par l'irradiation augmente sous l'influence de la focalisation des chocs et de la canalisation des ondes de Bloch. Nous pensons que l'étude de l'action simultanée de ces deux effets doit apporter une contribution supplémentaire à l'étude des défauts créés par irradiation électronique.

=-=-=-=-=-=

- B I B L I O G R A P H I E -

- OUVRAGES DE BASE -

I - BERTHELOT - 1956. Rayonnements de particules atomiques, électrons et photons ; Masson éd. Paris.

II - DUPOUY G. - 1952. Eléments d'optique électronique ; Armand Colin, Paris.

III - DUPOUY G. - 1968. Electron microscopy at very high voltage (Advances in optical an electron microscopy - 2 - by R. Barer and V.E. Cosslett, Academic Press, Londres.

IV - HIRSH P.B., HOWIE A., NICHOLSON R.B., PASHLEY D.W. et WHELAN M.J. - 1965. Electron microscopy of thin crystals, London Butterworths.

V - MOTT N.F. et GURNEY R.W. - 1946. Electronic processes in ionic crystals, Clarendon Press, Oxford.

VI - Action des rayonnements de grande énergie sur les solides - 1956 - Gauthier Villars, Paris.

- ARTICLES ORIGINAUX -

1 - ADDA Y. et PHILIBERT J., 1966. La diffusion dans les solides, P.U.F.,Paris.

2 - ARONIN L.R., 1954. Radiation damage effects on order-desorder in Ni-Mn alloys. J. Appl. Phys., 25, 344-349.

3 - BAUER W. et SOSIN A., 1964. Threshold displacement energies and subthreshold displacement in copper and gold near 10°K. J. Appl. Phys., 35, 703-709.

4 - BAUER W. et SOSIN A., 1966. Stage IV recovery of platinum after electron irradiation. Phys. Rev., 147, 482-487.

5 - BAUER W. et GOEPPINGER W.F., 1967. Point-defect studies in platinum by electron irradiated at low temperatures. II. Resistivity recovery from 10 to 300°K. Phys. Rev., 154, 588-596.

6 - BANBURY P.C. et HADDAD I.N., 1966. Energy dependence of anisotropy of defect production in electron irradiated diamond-type crystals. II. Theoretical method. Phil. Mag., 13, 841-846.

7 - BASSET G.A., FORTY A.J. et TUBBS M.R., 1962. The decomposition of crystals of alkali halides in the beam of an E.M. Vth Intern. Congress E.M., Academic Press, 1, G2.

8 - BAYET M., 1958. Physique électronique des gaz et des solides, Masson éditeur, Paris.

9 - BEMSKI G., SZYMANSKI B. et WRIGHT K., 1963. A new paramagnetic center in electron irradiated silicon. J. Phys. Chem. Solids, 24 1-6.

10 - BECKER J.F. et CORELLI J.C., 1965. Infrared properties of 40-60 MeV electron irradiated germanium. J. Appl. Phys., 36, 3606-3609.

11 - BISSON A.A., 1965. Etude au microscope électronique du BeO irradié. Thèse Université, Paris.

12 - BOURRET A., 1970. Etude par microscopie électronique de l'agglomération des défauts ponctuels. Thèse, Grenoble.

13 - BROWN R.R., 1964. Proton and electron permanent damage in Si semiconductor devices. Rapport Boeing Company.

14 - BURKE E.A., JIMENEZ C.M. et LOWE L.F., 1966. Radiation damage in Pt produced by 1,8 - 3,0 MeV electrons. Phys. Rev., 141, 629-634.

15 - BRUINNING M.B.E., 1954. Physics and applications of secondary electron emission, Pergamon Press, 59-63.

16 - CARTER J.R., 1966. Effect of electron energy on defect introduction in silicon. J. Phys. Chem. Solids, 27, 913-918.

17 - CHADDERTON L.T., 1965. Radiation damage in crystals. Methuen and Co, Londres.

18 - CHEN Y. et Mac KAY J.W., 1968. Subthreshold electron damage in n-type germanium, Phys. review, 167, 745-762.

19 - CHENG L.J. et CORELLI J.C., 1965. Recovery of electrical propertie in 45 MeV electron irradiated n-type Si from 80 to 350°K. Phys. Rev., 140, 2130-2135.

20 - CHENG L.J., CORELLI J.C., CORBETT J.W. et WATKINS G.D., 1966. 1.8-3.3 and 3.9 - bands in irradiated silicon : correlations with the divacancy. Phys. Rev., 152, 761-774.

21 - CHIAROTTI G. et NARDELLI G.F., 1963. Efficiency of the Varley mechanism, Radiation damage in solids, I.A.E.C., Vienne.

22 - CORBETT J.W., WATKINS G.C., CHRENKO R.M. et Mc DONALD R.S., 1961. Defects in irradiated silicon. II. Infrared absorption ot the Si center. Phys. Rev., 121, 1015-1022.

23 - CORELLI J.C., FREDERICKSON A.R. et WESTHEAD J.W., 1966. Transient ionization effects in silicon induced by 48 MeV Electron pulses. IEEE Trans. on Nuclear Science, NS-13, 70-85.

24 - CORDIER A. et DEGEILH A., 1969. Processus de formation de boucles de dislocation dans un cristal de BeO observé au microscope électronique, C.R. Acad. Sc., 269, 355-358.

25 - CORDIER A. et DEGEILH A., 1970. Etude de la volatilisation et de la formation de boucles de dislocation dans l'oxyde de béryllium pendant l'observation au microscope électronique. Journ. microscopie, 9, 27-42.

26 - CORDIER A. et DEGEILH A., 1970. Mise en évidence de l'effet de l'irradiation électronique sur les lignes d'un diagramme de Kikuchi, C.R. Acad. Sc., 270, 577-579.

27 - CORDIER A., DEGEILH A. et REYNAUD F., 1970. Mise en désordre d'un alliage Ni_3Mn par les électrons du faisceau d'un microscope électronique 1 MV, C.R. Acad. Sc., 271, 988-991.

28 - COULOMB P. et REYNAUD F., 1970. Application de la théorie dynamique à faisceaux multiples. Journ. microscopie, 9, n° 8.

29 - CURIEN H., 1956. Action des rayonnements de grande énergie sur les solides, Gauthier Vilars, Paris.

30 - DIENES G.J. et VINEYARD G.H., 1957. Radiation effects in solids, II. Interscience Publishers, New York.

31 - DURAND E., 1953. Electrostatique et magnétostatique, Masson éditeur,140-143.

32 - EISEN F.H., 1961. Recovery of electron radiation damage in n-type InSb. Phys. Rev., 123, 736-744.

33 - ERGINSOY C., 1967. Channeling and related effects in the passage of charged particles through crystal lattices. U.S. Atomic Energy Commission BNL, 10544.

34 - FLANAGAN T.M., 1968. Bombardment produced defects in p-type Ge at low temperature, Phys. review, 167, 3, 789-800.

35 - FRIEDEL J., 1964. Dislocations, Pergamon Press, Londres.

36 - GIBSON J.B., GOLAND A.N., MILGRAM M. et VINEYARD G.H., 1960. Dynamics of radiation damage, Phys. Review, 120, 4, 1229-1253.

37 - GORDON D.I. et SERY R.S., 1967. Energy dependence of magnetic changes induced by electron irradiation. J. Appl. Phys., 38,1331-1332.

38 - HADDAD L.N., BANBURY P.C. et GRIMSHAW J.A., 1965. Energy and orientation effects of electron irradiation in silicon. Phil. Mag., 12, 1203-1207.

39 - HADDAD I.N. et BANBURY P.C., 1966. Energy dependence of anisotropy of defect-production in electron irradiated diamond-type crystals. II. Experimental measurements on n and p type silicon. Phil. Mag., 13, 841-846.

40 - HANNEMAN R.E., OGILVIE R.E. et MODRZEJEWSKI A., 1962. Kossel line studies of irradiated nickel crystals. J. Appl. Phys., 33, 1429-1435.

41 - HERMAN H., KAUFFMAN J.W. et FINE M.E., 1965. Electron irradiation of Al-1.7 at. % Cu in the reverted condition. J. Appl. Phys., 36, 1976-1978.

42 - HOLMES D.K., 1960. Terms and concepts in radiation damage theory, Scuola int. fisica, Acad. Press, 182-226.

43 - HOWIE A., 1966. Diffraction channeling of fast electrons and positrons in crystals, Phil. Mag., 14, 128, 223-237.

44 - HUMPHREYS C.J., THOMAS L.E. et FISHER R.M., 1970. Diffraction channeling in displacement damage and Kikuchi patterns produced in a HVEM, 7eme congrès international, Grenoble, 215-216.

45 - IPOHORSKI M. et SPRING M.S., 1969. Electron radiation damage in a high voltage electron microscope, Phil. Mag., 20, 167,937-941.

46 - JAWOROWSKI A., MERSKI K., RZEWUSKI H. et WERNER Z., 1967. Annealing of Hall mobility changes in electron irradiated germanium, Journ. of appl. phys., 38, 12, 4745-4748.

47 - JIMENEZ C.M., LOWE L.F., BURKE E.A. et SHERMAN C.H., 1967. Radiation damage in Pd produced by 1-3 MeV electrons. Phys. Rev., 153, 735-740.

48 - KALMA A.H. et CORELLI J.C., 1968. Radiation induced photoconductivity of silicon, Rad. eff. in semicond., Plenum Press, 153-161.

49 - KEEFER D. et VITT R., 1967. Low frequency internal friction in electron irradiated copper, Acta Met., 15, 1501-1511.

50 - LIEBFRIED G., 1960. Radiation damage theory, Scuola int. fisica, Acad. Press, 227-290.

51 - LOMER J.N. et PEPPER M., 1967. Anisotropy of defect production in electron irradiated iron, Phil. Mag., 16, 144, 1119-1128.

52 - LOWE L.F., JIMENEZ C.M., BURKE E.A. et SHERMAN C.H., 1965. Damage production in electron irradiated palladium. Autumm Meeting Am. Phys. Soc., Chicago, 1-6.

53 - MAKIN M.J., 1969. A simple theory of loop formation and enhanced diffusion in crystals examined by H.V.E.M., Phil. Mag., 20, 168, 1133-1146.

54 - MAKIN M.J., 1970. The avoidance of displacement radiation damage at high voltages, 7eme congrès international, Grenoble, 213-214.

55 - MALTER L., 1936. Thin film emission. Phys. review, 50, 48-58.

56 - MATSUURA K., ITOH N. et SUITA T., 1967. Threshold energy of atomic displacement in Cd Te, J. Phys. Soc., Japan, 22, 1118.

57 - McLAREN A.C. et PHAKEY P.P., 1965. A transmission electron microscope study of amethyst and citrine. Aust. J. Phys., 18, 135-141.

58 - NEELY H.H. et BAUER W., 1966. Electron irradiation damage rate measurements in Al. Phys. Rev., 149, 535-539.

59 - NELSON R.S., 1964. Stimulated migration of point defects due to electron bombardment in the electron microscope and its possible effect o ntheir clustering. Phil. Mag., 10, 723-726.

60 - NEELY H.H. et SOSIN A., 1966. Electron irradiation of copper and aluminium above stage I. Phys. Rev., 152, 623-628.

61 - OEN O.S., 1968. Displacement cross sections by fast electrons, Radiation effects in semiconductors, Plenum Press, 264-279.

62 - O'NEAL T.N. et CHAPLIN R.L., 1968. The low temperature annealing spectrum of Mg following electron irradiation, Phys. Letters, 26A, 10, 453-454.

63 - ONO K., 1964. Effect of electron irradiation on mechanical properties of aluminium single crystals.

64 - ONO K. et MESHII M., 1967. Point defect hardenning of aluminium part II, Trans. of the A.S.M., 60, 425-442.

65 - PAETOW H., 1939. Uber die als Nachwirkungwon ..., Z. Phys., 111, 770.

66 - PASHLEY D.W. et PRESLAND A.E.B., 1960. The effect of electron bombardment on the microstructure of thin metal films. Proc. Eur. Conf. on E.M. Delft, 1, 391-395.

67 - PETERS P.B. et SHEARIN P.E., 1967. Electron irradiation of pure and alloyed aluminium above stage I, Phys. Letters, 25A, 3, 267-268.

68 - QUERE Y., 1967. Défauts ponctuels dans les métaux, Masson éditeur, Paris.

69 - RAU R.C., 1967. Neutron damage in BeO irradiated at high temperatures, Phil. Mag., 16, 142, 663-677.

70 - REYNAUD F., 1970. Etude en théorie dynamique à faisceaux multiples des réflexions simultanées en position de Bragg exacte. 7ème congrès international, Grenoble, 79-80.

71 - REYNOLDS W.N. et GOGGIN P.R., 1960. The annealing of electron irradiation damage in graphite, Phil. Mag., 5, 1048-1058.

72 - SCHULZ H.J. et KULP B.A., 1967. Electron radiation damage in cadmium-selenide crystals at liquid-helium temperature. Phys. Rev., 159, 603-609.

73 - SEEGER A., 1963. Point defects and the nature of radiation damage in F.C.C. metals. J. Phys. Soc. Jap., 18, suppl. III, 260-266.

74 - SERIN G., 1970. Etude des défauts créés dans l'oxyde de béryllium par des électrons, Thèse de spécialité, Toulouse.

75 - SHERMAN C.H., LOWE L.F. et BURKE E.A., 1966. Probability of atomic displacement in platinum. Phys. Rev., 145, 568-575.

76 - SIGMUND P., SCHEIDLER G.P. et ROTH G., 1967. Spatial distribution of defects in cascades. Black spot defects in electron irradiated copper. Solid state research, New York.

77 - SILSBEE R.H., 1957. Focusing in collision problems in solids, J. of Appl. Phys., 28, 11, 1246-1250.

78 - SOSIN A. et GARR K., 1965. Directional effects in electron arradiated Cu single crystals. Phys. Status Solidi, 8, 481-485.

79 - SOSIN A., 1962. Irradiation pinning and thermal depinning of dislocations. Acta Metal., 10, 390.

80 - SPENKE E., 1959. Les semiconducteurs électroniques, Dunod éditeur, Paris, 213-218.

81 - SULPICE G., MINIER C., MOSER P. et BILGER H., 1968. Etude du cobalt bombardé par des électrons à 20°K, 1e journ. de phys., 29, 253-256.

82 - STEVENS P.R.C., 1968. Calculations of electron radiation damage rate as a function of depth in silicon, Journ. Appl. Phys., 39, 3, 1561-1563.

83 - THOMMEN K., 1968. Energy and orientation dependence of electron irradiation induced damage in undoped Ga Sb, Phys. rev., 174, 3, 938-945.

84 - THORNTON P.R., 1968. The scanning electron microscope, Clarendon Press, Oxford, 104-107.

85 - VARLEY J.H.O., 1962. Discussion of some mechanisms of F-centre formation in alkali-halides. J. Phys. Chem. Solids, 23, 985-1005.

86 - VARLEY J.H.O., 1954. A mechanism for the displacement of ions in an ionic lattice. Nature, 174, 886-887.

87 - VARLEY J.H.O., 1954. A new interpretation of irradiation induced phenomena in alkali halides. J. Nuclear Energy, 1, 130-143.

88 - VINCENSINI P.D., 1969. Contribution à l'étude de la formation des images en microscopie électronique par balayage, Thèse, Toulouse.

89 - VYATSKIN A. Ya et PILYANKEVITCH A.N., 1967. Some questions concerning the passage of electrons through a solid. Soviet Phys. Sol. Stat., 8, 2193-2195.

90 - WATKINS G.D. et CORBETT J.W., 1961. Defects in irradiated silicon. I. Electron spin resonance of the Si-A center. Phys. Rev., 121, 1001-1014.

91 - WALKER D.G., 1964. Electron irradiation of beryllium oxide. J. Nuclear Mat., 14, 195-202.

92 - WALKER R.M., 1960. Electron induced radiation damage in pure metals. Proc. Inter. Sch. Phis. E. Ferm., XVIII Course Ispa Varese, Italy, 1, 594-629.

93 - WALKER R.M., 1963. Irradiation des métaux. J. Phys., 24, 474-481.

94 - WILKS R.S. et CLARKE F.J.P., 1964. Electron microscopy of irradiated BeO. J. Nucl. Materials, 14, 179-186.

95 - WILKS R.S. et CLARKE F.J.P., 1963. Electron microscopy of irradiated BeO. Rapport A.E.R.E.

96 - Reactor Handbook Materials, 1955. US AED, Mc Graw Hill éditeur, New York, 41-53.

=-=-=-=-=

Autorisation de soutenance accordée

TOULOUSE , le 19 mars 1971

Pour le Président :
le Vice - Président,

R. MATHIS